



Des interactions entre nanoparticules d'or hydrophobes à leur auto-assemblage

Stephanie Hajiw

► To cite this version:

Stephanie Hajiw. Des interactions entre nanoparticules d'or hydrophobes à leur auto-assemblage. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Saclay (COMUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLS080 . tel-01288234

HAL Id: tel-01288234

<https://theses.hal.science/tel-01288234>

Submitted on 14 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2015SACLS080

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
L'UNIVERSITE PARIS-SUD 11

ECOLE DOCTORALE N° 564
Physique en Ile de France

Spécialité de doctorat
Physique

Par

Mlle Stéphanie HAJIW

Titre de la thèse

Des interactions entre nanoparticules d'or hydrophobes à leur auto-assemblage

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 13 Novembre 2015 :

Composition du Jury :

M. Giuseppe Foffi	PR (LPS, Université Paris-Sud, Orsay)	Président
Mme Laurence Ramos	DR CNRS (L2C, Montpellier)	Rapporteur
Mme Fabienne Testard	DR CEA (LIONS, CEA, Gif-sur-Yvette)	Rapporteur
Mme Emmanuelle Lacaze	DR CNRS (INSP, UPMC, Paris)	Examinatrice
M. François Ribot	DR CNRS (LCMCP, Collège de France, Paris)	Examineur
Mme Brigitte Pansu	PR (LPS, Université Paris-Sud, Orsay)	Directrice de thèse

A ma famille

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Physique des Solides sous la direction de Brigitte Pansu.

Je tiens tout d'abord à remercier Brigitte Pansu qui m'a permis de réaliser cette thèse. Elle a su se rendre très disponible malgré les nombreuses et grandes responsabilités au sein du département de Physique ! Les résultats de cette thèse sont en grande partie dus à ses nombreux conseils.

Je remercie tous les membres du jury, Laurence Ramos, Fabienne Thestard, Emmanuelle Lacaze, Giuseppe Foffi et François Ribaut pour l'attention qu'ils ont porté à mon travail de thèse, pour leurs questions et commentaires pertinents.

Je tiens à remercier Dominique Chandesris, Luc Ortega et l'ensemble du groupe « organisation et dynamique de la matière condensée » pour leur très bon accueil au sein du laboratoire et dans le groupe. Cela fut en particulier agréable de partager mon bureau avec Jean-François Sadoc et d'avoir pour voisin Pawel Pieranski. Merci pour toutes vos anecdotes et petites histoires. Cela fut toujours très intéressant de vous écouter.

Merci aux secrétaires Véronique Tieulart, Sophie Tourlet, Ciham Zaaboul, Marie-France Mariotto et Sabine Hoarau pour leur efficacité lors des démarches administratives.

Cette thèse n'aurait jamais eu lieu si Marianne ne m'avait accueilli lors de mon stage de M1. Elle m'a fait découvrir le monde des nanoparticules d'or et de la diffusion des rayons X. Au cours de la thèse, ce fut un plaisir de participer aux fêtes de la science avec elle et aux quelques présentations pour les groupes scolaires. Ce sont des aspects de ma thèse que j'ai particulièrement appréciés !

Merci à mon parrain de thèse André Thiaville pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour tous ses conseils.

Durant ces trois années de thèse, j'ai eu la chance d'enseigner, notamment grâce à Michel Menou, Hans Lignier, Hanna Enriquez et Mehdi Zeghal.

La caractérisation des suspensions a principalement été réalisée par diffusion des rayons X. Merci à Florian Meneau et Cyril Rochas pour leur aide et leur disponibilité sur les lignes SWING (SOLEIL, Saclay) et D2AM (ESRF, Grenoble), à Doru Constantin, Marianne Imperor, Anaïs Loubat, Elise Azar et Julien Schmitt pour leur participation à ces expériences. Merci à Philippe Joly, Olivier Taché et Benjamin Abecassis pour leur aide sur les montages du laboratoire et leur efficacité pour remettre en route les appareils. Merci à Dominique Durand pour le temps accordé sur Nanostar.

Grâce à Jéril Dégrouard et Marta de Frutos, nous avons obtenu de très belles images des supracristaux, je les en remercie fortement. Un grand effort a été fait pour réaliser de la cryo-tomographie, j'espère que cela portera ses fruits !

Les études en RMN commencées par Mehdi Zeghal m'ont beaucoup éclairé à la fin de la thèse, j'espère que des informations pertinentes seront obtenues avec cette technique. Bon courage pour la suite !

Merci à tous ceux qui par leurs connaissances et capacités ont permis à cette thèse d'avancer : Anniina Salonen (mûrissement d'Ostwald), Jean-François Sadoc (structures de Franck et Kasper), Giuseppe Foffi (diagrammes de phase de colloïdes en suspension), Bertrand Deloche (entropie de brosses de polymères), Emmanuelle Lacaze (plasmon de surface), Denis Petermann (porte échantillon thermostaté) et Luc Belloni (modélisation des facteurs de structure). Cette thèse aura aussi été l'occasion de s'intéresser à un sujet annexe « l'évaporation des solvants en capillaire plat », merci à Christophe Poulard et son stagiaire Joris Château qui ont pris au sérieux ce problème et qui nous ont aidés à comprendre le phénomène.

Un grand merci à Amélie Lecchi qui a synthétisé tous les lots de nanoparticules (plus de 72 !), pour sa disponibilité et son aide en salle de Physico-Chimie. Merci aussi à Vanessa de Lagrange qui a participé à la synthèse des particules 5C12.

Les pauses thés avec Amélie Lecchi, Michèle Veber, Marianne Imperor, Elise Azar et Julien Schmitt était bien conviviales, merci à tous !

Je remercie aussi les doctorants qui par leur présence et leur bonne humeur ont rendu ma thèse plus agréable : Stéphanie Vuong, Christophe Orain, Nicolo Castro, Jheng Guang Li et Santanu Jana. Je remercie plus particulièrement Elise Azar, Julien Schmitt et Laetitia Dies avec qui j'ai partagé de très bons moments au laboratoire. Je souhaite à tous mes meilleurs vœux pour la suite et un métier dans lequel vous vous épanouirez !!!

Je remercie mes parents sans qui je n'aurai pas pu faire toutes ses études ! Merci à ma famille Zubko, Hajiw et Krupiak, mes amis, Kiane, Sylvia, Emmanuel, Matthieu, Elsa, Romain, Isabelle, Viviane, David, Adrien, Etienne, Miguel, Hélène, tous les étudiants de l'aumônerie d'Orsay, la Frat'Idem Maïna, Romain M., Romain C., Marie-Alix, Mélissa, Sœur Marie-Thérèse, Diane-Françoise, Etienne, Virginie et Marie-Agnès de m'avoir grandement soutenu durant ma thèse.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
CHAPITRE 1 Description des systèmes étudiés.....	5
1.1 Nanoparticules d'or hydrophobes.....	5
1.2 Protocole de synthèse des nanoparticules.....	6
1.2.1 Nanoparticules de 2nm greffées de différents alcanethiols - méthode de Brust-Schiffrin 6	
1.2.2 Nanoparticules 2C7 à 2C11.....	7
1.2.3 Nanoparticules de 3, 4 et 5nm - méthode de Stucky.....	7
1.3 Mode de préparation des suspensions.....	7
1.4 Caractéristiques des solvants utilisés et de l'élément or.....	8
1.5 Géométrie et taille du cœur d'or.....	8
1.5.1 Géométrie du cœur.....	9
1.5.2 Diamètre de cœur – mesure par diffusion des rayons X.....	9
1.6 Nanoparticules utilisées – taille et polydispersité du cœur d'or.....	10
1.6.1 Nanoparticules 2C6.....	10
1.6.2 Nanoparticules 2C12.....	11
1.6.3 Nanoparticules 3C12, 4C12 et 5C12.....	11
1.7 Description de la couronne de ligands.....	12
1.7.1 Densité de greffage.....	12
1.7.2 Etat de l'art sur la configuration des ligands greffés à une surface en or.....	13
1.7.3 Epaisseur de la couronne – mesure par diffusion des neutrons.....	14
1.8 Fraction volumique de nanoparticules.....	20
1.9 Densité des nanoparticules.....	20
1.10 Lien entre fraction massique en nanoparticules et fraction volumique.....	21
1.11 Les émulsions.....	21
1.11.1 Composition des émulsions.....	21
1.11.2 Préparation des émulsions – insertion des nanoparticules dans les gouttes d'huile. 22	
1.11.3 Taille des gouttes d'émulsion.....	22
1.11.4 Processus de déstabilisation d'une émulsion.....	23
1.11.5 Cinétique de déstabilisation des émulsions par mûrissement d'Ostwald.....	23
1.11.6 Ralentissement du mûrissement par l'ajout d'une pression osmotique.....	26

1.11.7	Conditions de crémage ou de sédimentation des gouttes d'émulsion contenant des nanoparticules d'or	28
1.12	Les phases lamellaires	28
1.12.1	Définition	28
1.12.2	Composition de la phase lamellaire	29
1.12.3	Période de la phase lamellaire	30
1.12.4	Insertion des nanoparticules dans la phase lamellaire.....	31
1.12.5	Energie libre des membranes	33
1.12.6	Interactions entre les membranes	35
1.12.7	Modules de courbure et de compression	35
1.13	Conclusion	37
CHAPITRE 2	Techniques expérimentales	39
2.1	Diffusion des rayons X et des neutrons	39
2.1.1	Amplitude diffusée	40
2.1.2	Intensité diffusée	42
2.1.3	Facteur de forme des nanoparticules d'or sphérique.....	43
2.1.4	Facteur de structure	46
2.1.5	Facteur de structure et potentiel d'interaction	47
2.2	Traitement de l'intensité diffusée	52
2.2.1	Gamme en q pertinente	52
2.2.2	Intensité absolue	53
2.2.3	Mesure du facteur de forme d'une suspension de nanoparticule	53
2.2.4	Mesure du facteur de structure de nanoparticules d'or dispersés dans un solvant	53
2.3	Les montages de diffusion des rayons X	54
2.3.1	Fonctionnement	54
2.3.2	Comparaison des montages de diffusion des rayons X utilisés	55
2.4	Les montages de diffusion des neutrons	57
2.5	La cryo-microscopie à transmission électronique (cryo-TEM).	58
2.6	Diffusion de la lumière statique (DLS)	58
2.7	Analyse Thermogravimétrique (ATG)	59
CHAPITRE 3	Interactions entre nanoparticules d'or dans des solvants organiques	61
3.1	Etat de l'art	61
3.1.1	Potentiel de van der Waals	61
3.1.2	Interaction ligands-ligands en présence de solvant	66
3.2	Résultats.....	74

3.2.1	Composition des échantillons et paramètres variables	74
3.2.2	Incertitudes sur les facteurs de structure	75
3.2.3	Mesure des facteurs de structure	75
3.3	Lien entre le facteur de structure et les interactions	77
3.3.1	Facteur de structure pour un modèle de sphères dures (SHS)	78
3.3.2	Facteur de structure de sphères dures avec une interaction de van der Waals (S_{vdW+HS}).....	80
3.3.3	Sphères dures avec des interactions attractives.....	81
3.4	Analyse des facteurs de structure expérimentaux.....	83
3.4.1	Nanoparticules 2C12	83
3.4.2	Nanoparticules 5C12 et 2C6	89
3.5	Interprétation – analogie avec les polymères	93
3.6	Conclusion.....	95
CHAPITRE 4	Vers l’auto-organisation en suspension et en émulsion.....	96
4.1	Diagramme de phase gaz / liquide / solide – Etat de l’art	96
4.1.1	Diagramme de phase de sphères dures.....	96
4.1.2	Diagramme de phase de sphères dures soumises à des interactions attractives. 97	
4.2	Cinétique de cristallisation de sphères dures – état de l’art.....	100
4.2.1	Effet de la concentration	100
4.2.2	Effet de la polydispersité.....	100
4.3	Organisation de colloïdes mous – présentation des différentes structures observées. 100	
4.4	Structure d’équilibre du supracristal formé par les colloïdes mous	103
4.4.1	Entropie de configuration du cœur.....	103
4.4.2	Entropie des ligands	105
4.5	Formation de supracristaux – méthode expérimentale	107
4.5.1	Rappel sur l’estimation de la fraction volumique	107
4.5.2	Evaporation lente en capillaire	108
4.5.3	Evaporation brutale	109
4.5.4	Mûrissement d’Ostwald	110
4.6	Observation des supracristaux	111
4.7	Les structures observées	112
4.8	Diagramme de phase des nanoparticules 2C6	112
4.8.1	Fraction volumique seuil de cristallisation des nanoparticules	114
4.8.2	Evolution de l’arrangement des nanoparticules dans le dodécane, le tétradécane et l’hexadécane.....	114

4.9	Organisation des nanoparticules 2C12	115
4.9.1	Fraction volumique seuil de cristallisation des nanoparticules	116
4.9.2	Evolution de la structure au cours du temps	117
4.10	Effet de la taille des ligands sur la structure finale à forte concentration.....	118
4.11	Premières mesures en température	120
4.11.1	Conditions expérimentales	120
4.11.2	Effet de la température	120
4.11.3	Retour à 20°C	121
4.11.4	Métastabilité dans le dodécane.....	122
4.12	Description de la structure C14	123
4.13	Justification de l'arrangement des nanoparticules en structure C14	125
4.13.1	Par diffraction des rayons X.....	125
4.13.2	Par cryo-microscopie à transmission électronique	127
4.14	Interprétation du diagramme de phase obtenu.....	130
4.14.1	Rôle du solvant.....	130
4.14.2	Conformation des ligands.....	131
4.14.3	Effet de la température	134
4.14.4	Evolution de la structure obtenue à forte concentration avec la taille des ligands 134	
4.14.5	Structure d'équilibre des nanoparticules 2C12	136
4.14.6	Structure d'équilibre des nanoparticules 2C6	140
4.15	Conclusion.....	141
CHAPITRE 5	Nanoparticules confinées dans une phase lamellaire.....	143
5.1	Introduction	143
5.2	Interactions entre nanoparticules confinées.....	143
5.2.1	Observations.....	144
5.2.2	Modélisation et description des interactions	144
5.2.3	Interprétations.....	146
5.3	Paramètres expérimentaux.....	147
5.4	Premières observations	147
5.5	Interactions dans le plan des membranes	149
5.5.1	Observations.....	149
5.5.2	Modélisation et interprétation	150
5.6	Interactions inter-plans	153
5.6.1	Observations.....	153

5.6.2	Interprétations.....	153
5.7	Discussion.....	153
5.7.1	Interactions attractives.....	154
5.7.2	Interactions répulsives et corrélations entre les couches voisines.....	154
5.8	Conclusion.....	155
	Conclusion générale	156
	DESCRIPTION DES STRUCTURES	158
	Structure FCC (groupe d'espace Fm3n).....	160
	Motif dans le réseau cubique simple de maille a	160
	Multiplicité m_{hkl} et rapport de position entre les raies	160
	Relation entre le paramètre de maille a et la distance entre plus proches voisins d_{pp}	160
	Compacité, coordinance et cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle.....	160
	Structure HCP (groupe d'espace P6 ₃ /mmc)	161
	Maille du réseau hexagonal simple	161
	Motif dans le réseau hexagonal simple	161
	Multiplicité m_{hkl} et rapport de position entre les raies	161
	Relation entre le paramètre de maille a et la distance entre plus proches voisins d_{pp}	161
	Compacité, coordinance et cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle.....	162
	Structure BCC (groupe d'espace Im3n)	163
	Motif dans le réseau cubique simple de maille a	163
	Multiplicité m_{hkl} et rapport de position entre les raies	163
	Relation entre le paramètre de maille a et la distance entre plus proches voisins d_{pp}	163
	Compacité, coordinance et cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle.....	163
	Structure A15 (groupe d'espace Pm3n).....	164
	Motif dans le réseau cubique simple de maille a	164
	Multiplicité m_{hkl} et rapport de position entre les raies	164
	Relation entre le paramètre de maille a et la distance entre plus proches voisins d_{pp}	164
	Compacité, coordinance et cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle.....	164
	Structure C15 (groupe d'espace Fd3m)	165
	Motif dans le réseau FCC de paramètre de maille a	165
	Multiplicité m_{hkl} et rapport de position entre les raies	165
	Relation entre le paramètre de maille a et la distance entre plus proches voisins d_{pp}	165
	Compacité, coordinance et cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle.....	166
	Structure C14 (groupe d'espace P6 ₃ /mmc)	167
	Maille du réseau hexagonal simple	167

Motif dans le réseau hexagonal simple	167
Multiplicité m_{hkl} et rapport de position entre les raies	167
Relation entre le paramètre de maille a et la distance entre plus proches voisins d_{pp}	167
Compacité, coordinance et cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle.....	168
Structure Z (groupe d'espace P6/mmm).....	169
Maille du réseau hexagonal simple.....	169
Motif dans le réseau hexagonal simple	169
Multiplicité m_{hkl} et rapport de position entre les raies	169
Relation entre le paramètre de maille a et la distance entre plus proches voisins d_{pp}	170
Compacité, coordinance et cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle.....	170
Les cellules de Voronoï	170
Bibliographie	172
Notations	177

Introduction générale

Les nanoparticules métalliques et notamment les nanoparticules d'or possèdent des propriétés physiques remarquables, différentes du matériau massif. Leur synthèse et leur état de surface étant maintenant parfaitement contrôlés, de nombreuses applications ont été développées dans des domaines très variés [1] : la conception de nouveaux matériaux, la microélectronique et les technologies de l'information (SERS=Surface enhanced Raman scattering notamment), les bio-capteurs, la pharmacologie [2], le diagnostic et la thérapie [3], la catalyse et notamment celle à objectif environnemental [4].

Les diverses applications des nanoparticules d'or reposent principalement sur leurs propriétés optiques différentes de celle du matériau massif. En effet, elles présentent une bande d'absorption (bande plasmon) dont la longueur d'onde est située dans le visible. Cette bande dépend des propriétés individuelles des particules (forme, taille et anisotropie) et de leur environnement. Des effets collectifs sont aussi attendus, notamment un décalage vers le rouge de la bande plasmon si les nanoparticules sont couplées, phénomène donnant lieu actuellement à de nombreuses études. La recherche de nouveaux matériaux incluant ces nanoparticules pour tirer profit de leurs propriétés remarquables est aussi un vaste champ d'étude. La formation de ce type de matériau repose en partie sur la capacité à insérer voire à organiser les nanoparticules dans de nouvelles structures ou matrices. Pour atteindre un tel objectif, maîtriser l'insertion et l'auto-assemblage de ces nanoparticules avec des matrices diverses s'avère crucial.

La principale motivation à l'origine de ce travail de thèse a été de mieux comprendre l'interaction entre nanoparticules et leur auto-assemblage soit en suspension, soit en milieu confiné (émulsion, phase lamellaire) en utilisant des objets et des systèmes bien contrôlés.

L'organisation de nanoparticules se fait spontanément quand elles sont suspendues dans un solvant, si la fraction volumique qu'elles occupent est suffisamment grande.

Nous allons dans ce manuscrit nous focaliser sur l'organisation de nanoparticules d'or de diamètre compris entre 2 et 5nm dans des solvants organiques. Les nanoparticules métalliques sont recouvertes d'une couronne de ligands hydrophobes (des alcanethiols). Celle-ci permet avant tout d'éviter leur agrégation mais sert aussi d'instrument pour contrôler l'organisation des nanoparticules.

Pour des raisons entropiques, une auto-organisation est attendue pour toute suspension de nanoparticules monodisperses à partir d'une certaine concentration seuil. La compétition entre le potentiel d'interaction des particules et leur entropie va déterminer à la fois la fraction volumique seuil de cristallisation et la structure formée à une concentration donnée. Alors que des sphères dures qui n'interagissent que par répulsion stérique forment une structure compacte (cubique à faces centrées (FCC) ou hexagonale compacte (HCP)) [5], d'autres structures sont possibles pour des répulsions à plus longue portée ou pour des particules déformables (structure cubique centrée [6, 7], structure A15 [8] ou structure diamant [9]).

Dans le cas des nanoparticules d'or recouvertes de ligands alcanethiols, quatre structures ont été observée après évaporation totale du solvant : FCC, HCP, BCC et tétragonale centrée (BCT) [10], [11]. Ces résultats ont été obtenus en 1998, mais le lien entre le potentiel

d'interaction et la structure formée n'est pas totalement compris et est encore discuté [12]. Il n'est pas non plus évident que ces structures soient les plus stables à toutes les concentrations.

La méthode la plus couramment utilisée pour assembler les nanoparticules consiste à les laisser s'auto-assembler sur un substrat en évaporant totalement le solvant dans lequel elles étaient préalablement dispersées. Une autre méthode consiste à transférer un solvant peu soluble dans la suspension [13]. Dans ce cas l'évolution de la nature du solvant entraîne une modification de l'interaction entre les objets et il n'est donc pas possible de relier simplement la structure du supracristal aux interactions propres entre les particules.

L'objet de notre étude était d'établir un lien entre le diagramme de phase des nanoparticules d'or greffées d'alcanethiols à leurs interactions en suspension. Il est établi que les cœurs d'or interagissent fortement par le potentiel de van der Waals et que les ligands hydrophobes se repoussent et empêchent l'agrégation des particules. Mais des études récentes ont montré que le potentiel de van der Waals et la répulsion stérique ne suffisent pas à décrire totalement les interactions en jeu. En effet, un effet du solvant a été observé sur la croissance de nanoparticules de 5nm de cœur greffées d'alcanethiol et a conduit à supposer que les interactions entre nanoparticules sont attractives dans le toluène et répulsives dans l'hexane [14]. D'autres études ont montré que la solubilité des nanoparticules dépend de la nature du solvant organique et dans le cas des alcanes, de leur longueur [15]. De premières mesures de diffusion des rayons X effectuées dans l'équipe avant le début de la thèse ont également montré que les interactions dépendent du solvant organique dans lequel les nanoparticules sont dispersées et de la température. L'effet du solvant est généralement décrit à partir du modèle de Flory-Huggins dans lequel les ligands sont considérés analogues à des chaînes de polymères [16]. Mais cette analogie permet-elle effectivement de modéliser les interactions induites par le solvant et dans le cas contraire peut-elle être décrite par un potentiel simple ? Comment comprendre l'effet du solvant sur les interactions ?

D'autres mesures effectuées par B. Pansu ont montré que dans le dodécane, des supracristaux de nanoparticules de 2nm de cœur recouvertes d'hexanethiol s'assemblent à de très faibles fractions volumiques comparées à des sphères dures n'interagissant que par répulsion stérique. Ces observations sont analogues à celles d'Abecassis *et al.* où des nanoparticules de 5nm de cœur recouvertes d'acide décanoïque s'assemblent à faible concentration dans le toluène [17]. Dans ce cas, l'apparition des supracristaux a été expliquée par l'attraction de van der Waals. Dans notre cas, est-ce que le potentiel de van der Waals suffit à justifier la fraction volumique seuil de cristallisation ? Est-ce que les interactions induites par le solvant ont un effet significatif sur le diagramme de phase des nanoparticules ? Est-ce qu'elles ont une influence sur leur structure finale ?

Pour répondre à ces questions, nous avons étudié l'organisation des nanoparticules dans différents solvants (toluène, cyclohexane, heptane, dodécane et hexadécane) à différentes concentrations. Nous avons fait varier la concentration par évaporation dans des capillaires et par mûrissement d'Ostwald dans des gouttes d'émulsions. La deuxième technique est inspirée de la formation de cluster de Lennard-Jones de nanoparticules d'or dans des émulsions par Lacava *et al.* [18].

L'assemblage de nanoparticules peut aussi être induit par un champ extérieur, et notamment par confinement dans des matrices auto-structurées. Il est possible de former des structures originales et anisotropes en confinant les nanoparticules dans des cristaux liquides. Il a été

montré que des particules micrométriques s'assemblent dans des réseaux unidimensionnels ou bidimensionnels à cause des déformations élastiques locales qu'elles créent dans la phase cristal liquide [19]. Si le diamètre des particules est inférieur à 50nm, elles sont considérées comme des impuretés par le cristal liquide et s'organisent alors en étant piégées par les défauts de la matrice. Une première organisation unidimensionnelle contrôlée de nanoparticules d'or sphériques dans les défauts d'une phase smectique a ainsi pu être obtenue par Coursault [20].

Est-ce qu'une organisation bidimensionnelle de nanoparticules d'or sphériques est réalisable dans un cristal liquide ? Des nanoparticules ont déjà été confinées à deux dimensions dans des phases lamellaires [21] mais aucune organisation spontanée n'a été observée jusqu'à présent. Les interactions entre les nanoparticules dans ce système ont aussi très peu été étudiées. Des études récentes menées par Pansu *et al.* par diffusion des rayons X ont cependant montré que les interactions entre particules confinées entre deux membranes sont considérablement différentes de celles observées en suspension [22]. Il semblerait aussi que des clusters se forment à partir d'une concentration seuil. L'étude a été menée sur des nanoparticules de 2nm de cœur. Ces dernières ne présentent pas de bande d'absorption dans le visible (elle apparaît pour des diamètres supérieurs à 3nm). Pour pouvoir jouer sur les propriétés optiques, nous avons insérer des particules plus grosses. Le but étant aussi d'étudier l'effet de la taille des particules sur les interactions observées.

Le manuscrit se décompose en cinq parties :

Dans le premier chapitre, nous décrirons les nanoparticules utilisées. La caractérisation du système a été réalisée par diffusion des rayons X, diffusion des neutrons et TGA (analyse thermogravimétrique). Nous présenterons également les milieux dans lesquels les nanoparticules ont été insérées : les solvants, les émulsions et les phases lamellaires. La théorie sur le mûrissement d'Ostwald et les propriétés des phases lamellaires en présence de nanoparticules seront aussi décrites dans cette partie.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons les techniques expérimentales utilisées et en particulier la théorie sur la diffusion des rayons X. C'est cette technique que nous avons principalement utilisée pour mesurer les interactions entre les nanoparticules et étudier leur organisation.

Dans le troisième chapitre, nous décrirons l'effet du solvant sur les interactions entre nanoparticules.

Le quatrième chapitre portera sur le diagramme de phase des nanoparticules dans différents solvants et pour différentes tailles de ligands.

Enfin, dans le cinquième chapitre, nous présenterons l'effet de la taille des nanoparticules sur leurs interactions entre les membranes d'une phase lamellaire.

CHAPITRE 1 Description des systèmes étudiés

1.1 Nanoparticules d'or hydrophobes

Les nanoparticules sont composées d'un cœur d'or que l'on assimilera dans la suite à une sphère et sont recouvertes d'alkanethiols (Figure 1.1). Les molécules greffées sur les nanoparticules sont des chaînes carbonées avec un groupe thiol en bout de chaîne qui est lié à l'or. Nous avons fait varier le diamètre du cœur de 2 à 5nm et la longueur des ligands. Notre étude a principalement porté sur les nanoparticules de 2nm de cœur recouvertes d'hexanethiol et de dodécaneethiol. Dans le Tableau 1.1 sont répertoriés le nom des ligands utilisés et leur formule chimique.

Tableau 1.1 : Noms, formules chimiques, masse molaire M et densité ρ des alcanethiols.

Nom	Formule chimique	M (g/mol)	ρ (g/mL)
hexanethiol	$C_6H_{13}SH$	118.24	0.832 (25°C)
heptanethiol	$C_7H_{15}SH$	132.27	0.844 (25°C)
octanethiol	$C_8H_{17}SH$	146.29	0.843 (25°C)
nonanethiol	$C_9H_{19}SH$	160.32	0.842 (25°C)
décaneethiol	$C_{10}H_{21}SH$	174.35	0.824 (25°C)
undécaneethiol	$C_{11}H_{23}SH$	188.37	0.841 (25°C)
dodécaneethiol	$C_{12}H_{25}SH$	202.4	0.845 (25°C)
tétradécaneethiol	$C_{14}H_{29}SH$	230.45	0.846 (20°C)
hexadécaneethiol	$C_{16}H_{33}SH$	258.51	0.84 (25°C)

Dans la suite, nous nommerons les nanoparticules nCm où n est le diamètre de cœur en nanomètres rapporté à l'entier près et m le nombre d'atomes de carbones que contient le ligand. Par exemple les nanoparticules 2C6 ont un diamètre de cœur proche de 2nm de diamètre et sont recouvertes d'hexanethiol et les nanoparticules 5C12 ont un diamètre de cœur proche de 5nm de diamètre et sont greffées de dodécaneethiol. Cette notation pourra être suivie du numéro de batch qui est sous la forme ALx ou VRx où x est le numéro de la synthèse, AL et VR sont les initiales des personnes ayant effectué la synthèse.

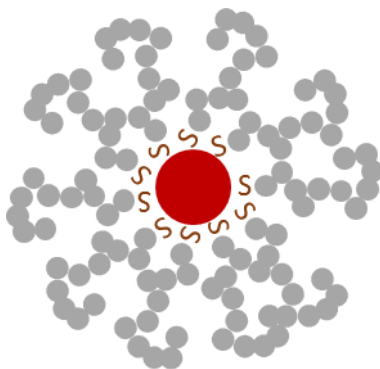


Figure 1.1 : Représentation schématique d'une nanoparticule recouverte de ligands

1.2 Protocole de synthèse des nanoparticules

1.2.1 Nanoparticules de 2nm greffées de différents alcanethiols - méthode de Brust-Schiffrin

Les nanoparticules d'or de diamètre de cœur de 2nm et recouvertes d'alcanethiols sont synthétisées selon la méthode de Brust-Schiffrin [23]. Un temps de mûrissement est ajouté à la synthèse originale pour réduire la polydispersité des nanoparticules. Les particules 2C6 et 2C12 sont respectivement obtenues avec des polydispersités de 15 et 12%.

De l'acide chloraurique (HAuCl_4) (15mL) à 33mmol/L dans l'eau est mélangé à 40mL de bromure de tetraoctylammonium (TOAB) à 31mmol/L dans le toluène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$). Ce premier mélange permet de transférer le sel d'or dans la phase organique.

La phase organique est récupérée par décantation puis l'alcanethiol y est ajouté en excès. Les paramètres de la synthèse sont résumés dans le

Tableau 1.2. Le volume ajouté $V_{\text{alcanethiol}}$ dépend de la longueur du ligand. Après ajout de l'alcanethiol, la solution est chauffée à $T = 60^\circ\text{C}$ ou à 40°C . Une fois que la température est stable, l'or est réduit par l'ajout d'une solution aqueuse de borohydrure de sodium (NaBH_4) (8.5mL) à 353mmol/L. Le réducteur est ajouté à la solution avec un pousse seringue pendant une durée t_{ajout} comprise entre 15 et 30min à vitesse constante. Après ajout du réducteur la solution continue d'être agitée à 60°C ou 40°C pendant un temps $t_{\text{chauffage}}$, puis à température ambiante pendant 3h.

La phase organique contenant les nanoparticules est ensuite récupérée. Le toluène est évaporé dans un évaporateur rotatif à 40°C . 15mL d'éthanol est ajouté à la solution pour agréger les nanoparticules. La solution est brièvement soniquée pour s'assurer de la dissolution d'autres résidus. Les nanoparticules sont alors filtrées et lavées avec 80mL d'éthanol et 150mL d'acétone puis séchées.

Tableau 1.2 : Volume d'alcanethiol ajouté à la phase organique $V_{\text{alcanethiol}}$, température T , durée d'ajout du réducteur t_{ajout} , et durée de chauffage après ajout du réducteur $t_{\text{chauffage}}$.

Alcanethiol	$V_{\text{alcanethiol}}$ (μL)	$T(^{\circ}\text{C})$	t_{ajout} (min)	$t_{\text{chauffage}}$ (min)
hexanethiol	141	40	30	15
heptanethiol	157	60	20	25
octanethiol	173	60	20	25
nonanethiol	190	60	15	30
décánethiol	210	60	15	30
undécánethiol	220	60	15	30
dodécánethiol	240	60	15	30
tétradécánethiol	272	60	15	30
hexadécánethiol	308	60	15	30

1.2.2 Nanoparticules 2C7 à 2C11

Tableau 1.3 : Nanoparticules 2C7 à 2C11

Nanoparticules	D_c (nm)	Polydispersité (%)
2C7 AL67	2.44	16
2C8 AL66	1.98	20
2C9 AL291	2.28	11
2C10 AL290	2.10	14
2C11 AL57m	2.15	11

1.2.3 Nanoparticules de 3, 4 et 5nm - méthode de Stucky

Les nanoparticules de diamètre de cœur de 3nm à 5nm recouvertes de dodécane-thiol sont synthétisées selon la méthode de Stucky [24] améliorée par Goubet [25]. Elles sont obtenues avec une polydispersité comprise entre 6 et 11%. Cette synthèse a été développée au laboratoire par Vanessa de la Grange et Amélie Lecchi.

Avant de commencer la synthèse, le toluène est dégazé à l'aide d'une rampe à vide et le sel d'or (triphenylphosphine chloride) est soufflé avec de l'argon pendant quelques minutes.

Le sel d'or (0.5mmol) est dissout dans 50mL de toluène. Puis le dodécane-thiol (250 μ L) est ajouté à la solution. Chacune de ces étapes est suivie d'une circulation d'argon qui dure quelques minutes.

La solution est ensuite chauffée à 100°C. Une fois que la température est stable, l'or est réduit par l'ajout rapide de 30mL de tert-butylamine borane à 168mM. Après ajout, la solution est mélangée à 100°C pendant 5min puis on la fait revenir à température ambiante.

Une fois que la solution a refroidi, le solvant est évaporé et les nanoparticules dispersées dans 15mL d'éthanol, filtrées, lavées à l'éthanol puis à l'acétone et enfin séchées.

1.3 Mode de préparation des suspensions

Une synthèse fournit un batch contenant 100mg de nanoparticules 2C6 ou 5C12 ou 200mg de nanoparticules 2C12 en poudre. Les suspensions, typiquement de 50 μ L, sont réalisées dans des piluliers de 2mL. Pour bien disperser les nanoparticules dans le solvant, les suspensions sont vortexées pendant 1min puis soniquées pendant 15min dans une cuve à ultrason. Cette procédure est répétée tous les deux jours pendant une semaine.

La composition des suspensions est déterminée par pesée avec une balance de précision mécanique. La masse est donnée avec une incertitude de 0.05mg. Nous avons principalement étudié des suspensions contenant 10w%, 20w% et 30w% de nanoparticules dans 50 μ L de solvant. La fraction massique de ces suspensions sera donnée avec une incertitude comprise entre 0.5 et 1%.

La comparaison des interactions entre nanoparticules dans les différents solvants se fait à nombre de particules par unité de volume égal. Les fractions massiques énoncées dans la suite du manuscrit sont celles des nanoparticules dans le dodécane. Les autres solvants ayant des densités différentes, les fractions massiques sont légèrement différentes.

1.4 Caractéristiques des solvants utilisés et de l'élément or.

Nous répertorions dans le tableau ci-dessous les grandeurs physico-chimiques des solvants dans lesquels nous avons dispersé les nanoparticules. Elles nous seront utiles pour décrire l'évolution des émulsions dans le temps, l'état des solvants lors des études en température et la sédimentation des supracristaux.

Les grandeurs répertoriées sont la pression de vapeur saturante P_{vap} , la température de fusion T_{fus} , la température d'ébullition T_{eb} , la densité ρ , la masse molaire M , la solubilité dans l'eau s , le coefficient de diffusion dans l'eau D_{eau} , le volume moléculaire du solvant V_{sol} calculé à partir de sa densité et la viscosité η .

Tableau 1.4 : Grandeurs physico-chimiques des solvants utilisés et de l'élément or

Espèce	cyclohexane	toluène	heptane	dodécane	tétradécane	hexadécane	Au
P_{vap} (Pa)	12700 (20°C)	2900 (20°C)	4600 (20°C)	18 (25°C)	1.9 (25°C)	0.67 (25°C)	
T_{fus} (°C)	6.5	-95	-91	-9.7	5.8	18	
T_{eb} (°C)	80.8	111	176	214	254	287	
ρ (g/mL)	0.7786	0.867	0.6838	0.7455	0.759	0.773	19.3
M (g/mol)	84.16	92.14	100.2	170.3	198.4	226.4	197
s (mol/m ³) à 25°C	0.65 [26]	5.6 [26]	0.029 [26]	2.0e-5 [27]		7.9e-8 [27]	
D_{equ} (m ² /s)	8.4e-10 [28]	8.6e-10 [28]	8.0e-10	6.2e-10 [27]		5.3e-10 [27]	
V_{sol} (m ³)	1.79e-28	1.76e-28	2.43e-28	3.79e-28		4.86e-28	
η (Pa.s)	9.8e-4	5.9e-4	3.9e-4	1.5e-3	2.0e-3	3.5e-3	

Les solvants sont issus de Sigma-Aldrich et leur pureté est supérieure à 99%.

1.5 Géométrie et taille du cœur d'or

1.5.1 Géométrie du cœur

Dans le cœur d'or les atomes sont organisés et forment une structure FCC. Le paramètre de maille est de 4.078\AA et les atomes d'or les plus proches sont distants de 3\AA environ.

Les nanoparticules sont facettées. En microscopie électronique Brust *et al.* ont montré que les nanoparticules de 2nm forment majoritairement des cuboctaèdres et des icosaèdres [23].

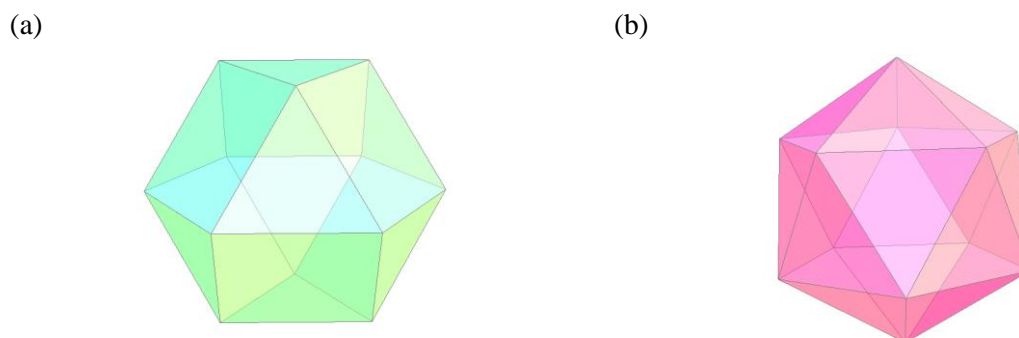


Figure 1.2 : Représentation schématique d'un cuboctaèdre et d'un icosaèdre.

Dans la suite, on ne tiendra pas compte de la non sphéricité des nanoparticules. Mais notons que cette approximation revient à surestimer le nombre d'atomes d'or constituant la nanoparticule. Un cœur sphérique de $2,4\text{nm}$ de diamètre est composé d'environ 420 atomes d'or alors qu'une nanoparticule de forme cuboctaédrique dont le diamètre de la sphère circonscrite vaut $2,4\text{nm}$ en contient environ 230, soit deux fois moins.

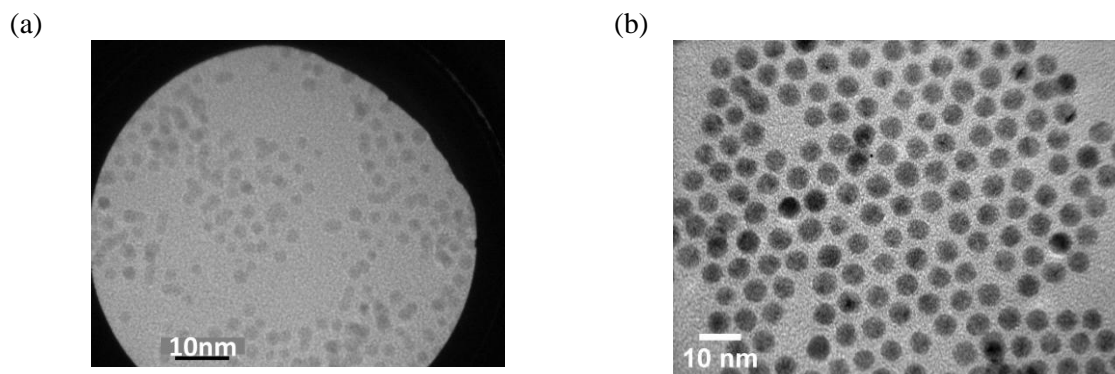


Figure 1.3 : Images obtenues par TEM (microscope électronique à transmission) des nanoparticules 2C6 AL68 ($D_c = 2.48\text{nm}$) (a) et 5C12 AL188 ($D_c = 4.90\text{nm}$) (b)

1.5.2 Diamètre de cœur – mesure par diffusion des rayons X

(La description de la diffusion des rayons X est faite dans la partie 2.1)

La taille du cœur d'or est déterminée par diffusion des rayons X sur une suspension diluée de nanoparticules à 1w% (pourcentage en masse) dans le dodécane. Nous préparons $100\mu\text{L}$ de suspension et en prélevons $40\mu\text{L}$ dans des capillaires ronds en verre de 1.5 ou 2mm de diamètre. L'intensité diffusée par la suspension diluée est proportionnelle au facteur de forme du cœur d'or sphérique. Ce dernier contient les informations sur la taille du cœur et la

polydispersité. Cette méthode ne nous donne pas d'informations sur les dimensions de la couronne de ligands car les densités de longueur de diffusion des ligands et du solvant sont très proches. Par conséquent les ligands ne se distinguent pas du solvant et ne sont pas visibles par diffusion des rayons X.

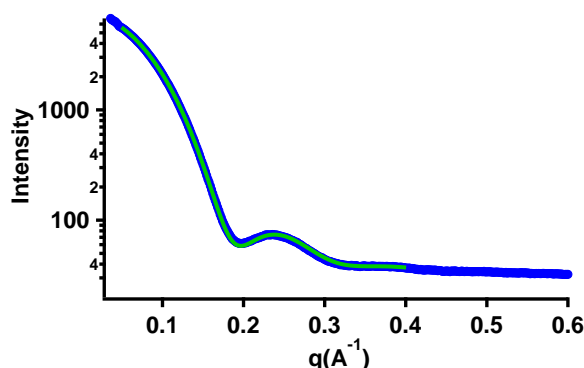


Figure 1.4 : *Intensité diffusée par les nanoparticules 5C12 AL311 à 1w% dans le dodécane (courbe bleu) et fit (courbe verte). Les nanoparticules ont un diamètre de cœur de 4.6nm et une polydispersité de 11%.*

Les particules 2C6 et 2C12 sont obtenues avec des diamètres de cœur de 2.4nm et 2.2nm et des polydispersités de 15 et 12%. D'une synthèse à l'autre, on peut avoir une variation du diamètre apparent de 0.1nm. La synthèse de ces particules est donc très reproductible.

La synthèse basée sur la méthode de Stucky est plus difficile à reproduire. Elle permet d'obtenir des particules de diamètre compris entre 3 et 5nm avec une polydispersité comprise entre 6 et 11%.

1.6 Nanoparticules utilisées – taille et polydispersité du cœur d'or

Dans les tableaux ci-dessous sont répertoriés les diamètres de cœur et les polydispersités des nanoparticules utilisées.

1.6.1 Nanoparticules 2C6

Tableau 1.5 : *Nanoparticules 2C6*

Nanoparticules	D_c (nm)	Polydispersité (%)
2C6 AL68	2.48	16
2C6 AL115	2.38	16
2C6 AL181	2.42	15
2C6 AL207	2.36	15
2C6 AL208	2.42	15

Tableau 1.6 : Nanoparticules 2C6 (suite)

2C6 AL209	2.42	15
2C6 AL210	2.39	16
2C6 AL215	2.56	12
2C6 AL217	2.44	15
2C6 AL233	2.30	15
2C6 AL250	2.28	15
2C6 AL251	2.29	20
2C6 AL281	2.33	14
2C6 AL282	2.63	13
2C6 AL285	2.54	13

1.6.2 Nanoparticules 2C12

Tableau 1.7 : Nanoparticules 2C12

Nanoparticules	D_c (nm)	Polydispersité (%)
2C12 AL177	2.23	11
2C12 AL198	2.13	14
2C12 AL200	2.24	12
2C12 AL201	2.16	14
2C12 AL204	2.24	12
2C12 AL239	2.22	13
2C12 AL240	2.19	12
2C12 AL241	2.22	22
2C12 AL242	2.31	11
2C12 AL280	2.08	15
2C12 AL283	2.15	11
2C12 AL284	2.20	12

1.6.3 Nanoparticules 3C12, 4C12 et 5C12

Tableau 1.8 : Nanoparticules 3C12, 4C12 et 5C12

Nanoparticules	D_c (nm)	Polydispersité (%)
5C12 AL188	4.90	7
3C12 AL212	3.31	9
4C12 AL218	4.00	8
5C12 AL221	4.54	8
5C12 AL222	4.56	8
5C12 AL256	4.82	9
4C12 AL258	3.94	9

Tableau 1.9 : Nanoparticules 3C12, 4C12 et 5C12 (suite)

5C12 AL267	4.90	9
------------	------	---

3C12 AL269	3.22	10
5C12 AL271	5.07	9
4C12 AL279	4.25	12
4C12 AL306	4.13	10
5C12 AL311	4.56	11
6C12 VR12	5.87	7
4C12 VR27	3.68	9

1.7 Description de la couronne de ligands

1.7.1 Densité de greffage

Par ATG (analyse thermogravimétrique) réalisées à l'ICCMO (grâce à G. Fornasieri), nous avons mesuré la fraction massique de ligands contenus dans une nanoparticule. De cette mesure nous pouvons déduire le nombre de ligands recouvrant la surface d'une nanoparticule sphérique N_{lig} et la surface disponible à un ligand S_{lig} . (cf. partie 2.7 pour la description de l'ATG).

Nos résultats sont en bon accord avec les mesures effectuées par Hostetler *et al.* [29]. Sur les nanoparticules plus grosses, les mesures ATG n'ont pas été concluantes car des impuretés restaient présentes après lavage des nanoparticules. Les valeurs qui apparaissent sont donc tirées des mesures de Hostetler *et al.* [29].

Tableau 1.10 : Fraction massique d'or $\phi_{w\text{ coeur}}$ dans les nanoparticules 2C6, 2C12 et 5C12, nombre de ligands recouvrant le cœur N_{lig} , nombre de ligands par nanomètre carré σ_{lig} et surface occupée par un ligand S_{lig} . Les fractions massiques d'or dans les nanoparticules 3C12, 4C12 et 5C12 sont issues de la référence [29].

Nanoparticules	D_c (nm)	polydispersité (%)	$\phi_{w\text{ coeur}}$	N_{lig}	$\sigma_{lig}(\text{nm}^{-2})$	$S_{lig}(\text{nm}^2)$
2C6 AL89	2.40	20	0.875	102	5.6	0.18
2C12 AL88	2.20	20	0.77	96	6.3	0.16
3C12	3.0*		0.84*	159*	5.6*	0.18*
4C12	4.0*		0.88*	267*	5.3*	0.19*
5C12	4.8*		0.90*	382*	5.3*	0.19*

Sur une surface plane les ligands occupent une surface de 0.216nm^2 , la densité surfacique de ligands est donc plus faible que sur les nanoparticules sphériques. La courbure des nanoparticules permet donc une plus grande densité de greffage.

(a)

(b)

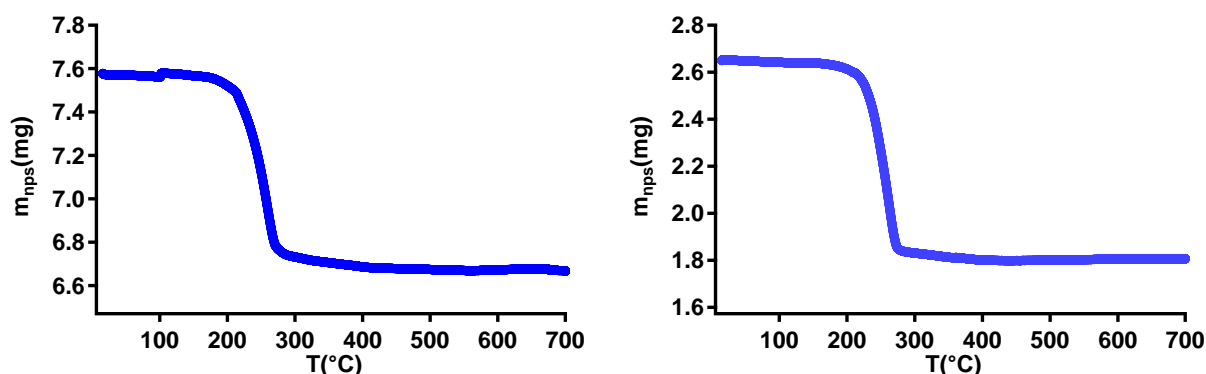


Figure 1.5 : Mesure par ATG de la fraction massique moyenne d'or dans les nanoparticules : masse des nanoparticules 5C12 VR01 (a) et 2C12 AL205 (b) en fonction de la température

1.7.2 Etat de l'art sur la configuration des ligands greffés à une surface en or

1.7.2.1 Surface plane

En 1987, Porter *et al.* ont étudié l'arrangement d'alcanethiols composés de 1 à 21 atomes de carbone sur une surface en or par spectroscopie IR [30]. Ils ont montré qu'à température ambiante les longues chaînes forment une structure dense et organisée. Les ligands sont totalement étirés et forment un angle avec la normale à la surface compris entre 20 et 30°. Cet arrangement permet de maximiser les interactions entre les groupes CH_2 et le volume accessible aux groupes CH_3 en bout de chaîne. L'énergie de van der Waals attractive totale entre les chaînes diminue avec la longueur des ligands, cela entraîne une diminution de la densité de greffage et de l'organisation des chaînes.

Les ligands comportant plus de 16 carbones sont entièrement étirés. Ceux en comportant moins de 8 sont dans un état liquide désordonné.

1.7.2.2 Organisation d'alcanethiols sur la surface d'une nanoparticule d'or sphérique

En 2007, Ghorai *et al.* ont étudié par des simulations numériques l'organisation des ligands à la surface de nanoparticules sphériques [31]. Selon eux les ligands peuvent dans certaines conditions être inclinés par rapport à la normale à la surface. L'angle d'inclinaison dépend de la taille des particules, de la température et de la longueur des ligands. Lorsque les ligands sont ordonnés, la couronne est composée de domaines sur lesquels les ligands sont inclinés dans la même direction et parallèles entre eux.

A de fortes températures, les ligands sont désordonnés et normaux à la surface alors qu'à faible température, ils sont ordonnés et inclinés (Figure 1.6). De même, lorsque la taille des ligands augmente, leur arrangement passe de désordonné à ordonné et l'angle d'inclinaison avec la normale augmente.

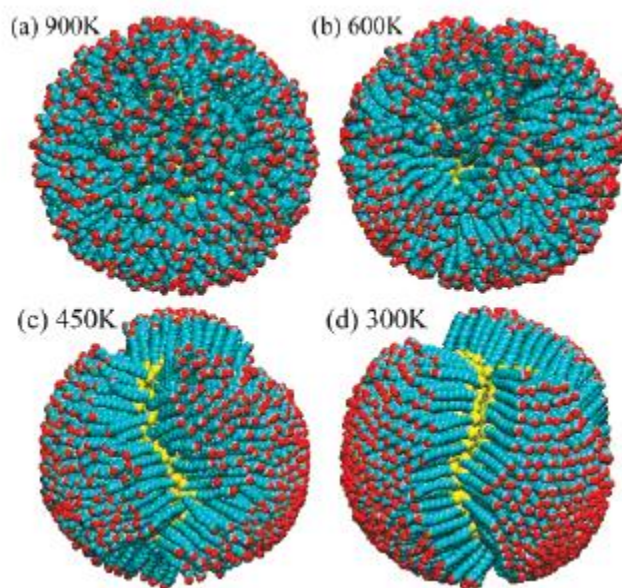


Figure 1.6 : *Modèle des ligands à la surface des nanoparticules en fonction de la température. Image issue de la ref [31].*

D'après leur étude, à 300K, les ligands d'hexanethiol et de dodécaneethiol formeraient avec la normale à la surface d'une nanoparticule de 5nm de diamètre des angles de 30° et 40° respectivement. L'inclinaison des ligands sur des nanoparticules sphériques et selon eux plus grande que sur une surface plane et augmente lorsque le diamètre de cœur diminue. Sur des nanoparticules de diamètre de cœur de 2nm, on s'attend à ce que l'angle d'inclinaison des ligands d'hexanethiol et de dodécaneethiol soit supérieur à 30° et 40° respectivement.

1.7.3 Epaisseur de la couronne – mesure par diffusion des neutrons

Par diffusion des neutrons, nous avons mesuré l'épaisseur de la couronne de ligands dans différents solvants dans le but d'obtenir des informations sur la configuration des ligands dans la couronne.

Par diffusion des rayons X, on ne peut pas distinguer la couronne du solvant car les densités de longueur de diffusion du solvant et des ligands sont quasiment identiques. Par contre par diffusion des neutrons, on peut induire un contraste significatif entre le solvant et la couronne en deutérant le solvant. Les densités de longueur de diffusion des molécules hydrogénées et deutérées diffèrent d'un ordre de grandeur.

Nous avons mesuré l'épaisseur des couronnes des nanoparticules 2C6, 2C12 et 6C12 dans du dodécane deutéré. Pour étudier l'effet du solvant, les nanoparticules 2C12 ont aussi été dispersées dans du toluène et du cyclohexane deutérés.

L'intensité diffusée a été modélisé par un facteur de forme de particules sphériques possédant un cœur et une couronne. Les densités de longueur de diffusion du cœur et du solvant sont connues. Ne sachant pas si du solvant pénètre dans la couronne, nous avons envisagé deux configurations opposées. Dans le premier cas, les ligands occupent tout le volume de la

couronne. Dans le second, ils sont totalement étirés (en conformation all-trans) et normaux à la surface, du solvant pénètre dans ce cas dans la couronne.

- 1^{er} cas : Les ligands occupent la totalité de la couronne.

Dans ce cas la densité de longueur de diffusion de la couronne est égale à celle des ligands.

$$\rho_{D_{\text{couronne}}} = \rho_{D_{\text{lig}}}$$

L'intensité diffusée dans ce cas est donnée dans la partie 2.1.3.1.

Cet ajustement nous a permis de bien reproduire l'allure des courbes expérimentales (Figure 1.7 et Figure 1.9) pour les nanoparticules 2C6 et 2C12. Dans le modèle, nous avons fixé les densités de longueur de diffusion du solvant, de la couronne et du cœur d'or car elles sont connues. Nous avons fait varier seulement l'épaisseur de la couronne.

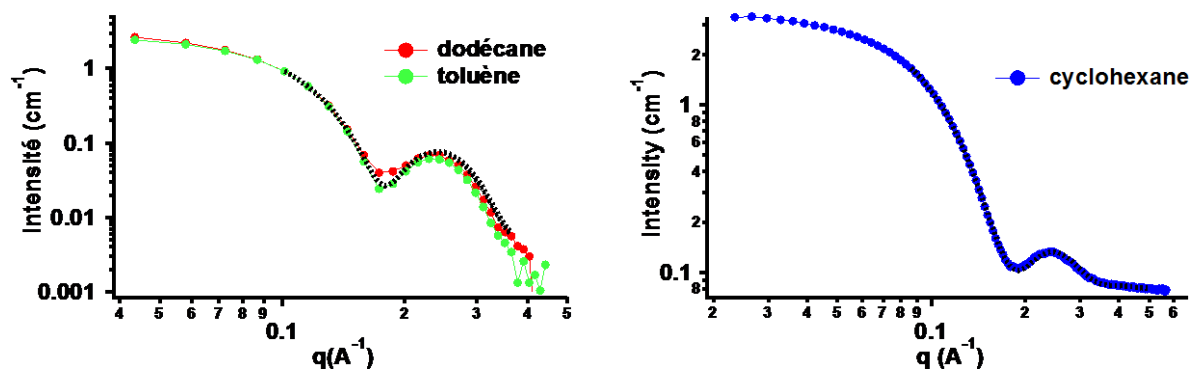


Figure 1.7 : Intensité diffusée par les nanoparticules 2C12 AL177 dispersées à 20w% dans un mélange dodécane deutéré/hydrogéné (courbe rouge) et dans un mélange toluène deutéré/hydrogéné (courbe verte), ainsi que par les nanoparticules 2C12 AL283 dispersées à 10w% dans le cyclohexane deutéré (courbe bleu). Modélisation par le facteur de forme d'une nanoparticule ayant une couronne dense de ligands (courbes pointillés). Les densités de longueur de diffusion et le diamètre de cœur sont connus et donc fixés.

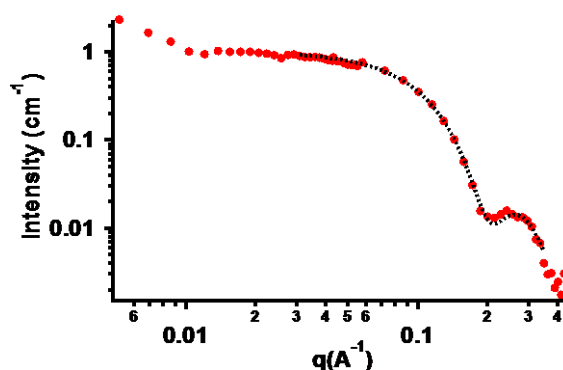


Figure 1.8 : Intensité diffusée par les nanoparticules 2C6 AL92 dispersées à 4,7w% dans le dodécane deutéré (courbe rouge). Modélisation par le facteur de forme d'une nanoparticule ayant une couronne dense de ligands (courbe pointillée). Les densités de longueur de diffusion et le diamètre de cœur sont connus et donc fixés.

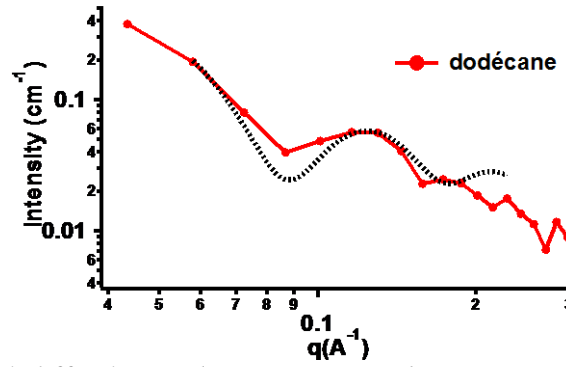


Figure 1.9 : Intensité diffusée par les nanoparticules 6C12 VR12 dispersées à 20w% dans un mélange dodécane deutéré/hydrogéné (courbe rouge). Modélisation par le facteur de forme d'une nanoparticule ayant une couronne dense de ligands (courbe pointillée).

Les valeurs de l'épaisseur e obtenues après ajustement sont répertoriées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1.11 : Epaisseur de la couronne de ligands des nanoparticules 2C12, 6C12 et 2C6.

Nanoparticules	Solvant	e (Å)
2C12	dodécane	10.58
2C12	toluène	10.58
2C12	cyclohexane	10.72
6C12	dodécane	10.60
2C6	dodécane	6.8

Nous pouvons constater que l'épaisseur de la couronne des nanoparticules 2C12 ne dépend pas du solvant. D'après ce modèle, les ligands de dodécane-thiol ont une longueur de 10.6 Å et les ligands d'hexane-thiol, une longueur de 6.8 Å.

- 2nd cas : Les ligands sont totalement étirés et normaux à la surface, du solvant pénètre dans la couronne.

L'intensité diffusée dans ce cas est donnée dans la partie 2.1.3.2.

La densité de longueur de diffusion de la couronne dépend de la distance r entre un point de la couronne et le centre de la particule. Elle dépend de la fraction volumique de ligands en r $\varphi_{lig}(r)$,

$$\rho_{D_{couronne}}(r) = \varphi_{lig}(r)\rho_{D_{lig}} + [1 - \varphi_{lig}(r)]\rho_{D_{solvant}} \quad (1.1)$$

avec

$$\varphi_{lig}(r) = \frac{N_{lig}S_{lig}}{4\pi r^2}, r \in [R_c, R_c + L_e] \quad (1.2)$$

Le nombre de ligands recouvrant le cœur d'or N_{lig} et la surface qu'ils occupent S_{lig} ont été déterminés par ATG (Tableau 1.10). Le rayon de cœur des nanoparticules R_c est mesuré par

diffusion des rayons X. L_e correspond à la longueur du ligand totalement étiré. On peut la calculer à partir de la formule d'Israelachvili [32]. La longueur L_n d'un alcane totalement étiré (en conformation all-trans) comportant n atomes de carbones vaut

$$L_n = \frac{1.54}{2} + n * 1.265 \quad (1.3)$$

Nous divisons par deux le premier terme car l'alcanethiol greffé ne comporte qu'un groupe CH_3 (nous ne prenons pas en considération le groupe thiol lié à l'or).

Les longueurs des ligands d'hexanethiol et de dodécaneethiol étirés sont données dans le tableau ci-dessous

Tableau 1.12 : Longueur des ligands d'hexanethiol et de dodécaneethiol en conformation all-trans

L_6 (Å)	8.4
L_{12} (Å)	16.0

Le facteur de forme de ligands en conformation all-trans normaux à la surface s'ajuste moins bien aux courbes expérimentales (Figure 1.10) que celui calculé avec une couronne dense (Figure 1.7) pour les nanoparticules 2C6 et 2C12.

Pour les nanoparticules 6C12, aucun des deux modèles ne donne de résultats probants. Nous considérerons tout de même par la suite, comme pour les nanoparticules 2C6 et 2C12 que le solvant se mélange peu à la couronne.

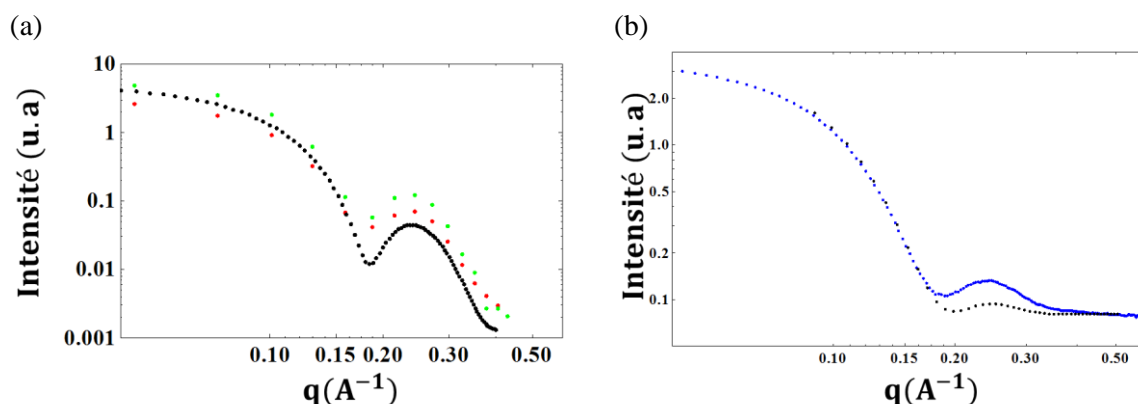


Figure 1.10 : (a) Intensité diffusée par les nanoparticules 2C12 AL177 dispersées à 20w% dans un mélange toluène deutéré/hydrogéné (courbe verte) et un mélange dodécane deutéré/hydrogéné (courbe rouge). (b) Intensité diffusée par les nanoparticules 2C12 AL283 dispersées à 10w% dans le cyclohexane deutéré (courbe bleu). Modélisation par le facteur de forme d'une nanoparticule ayant ses ligands totalement étirés et gonflés par le solvant (courbe pointillée). Tous les paramètres sont connus et fixés.

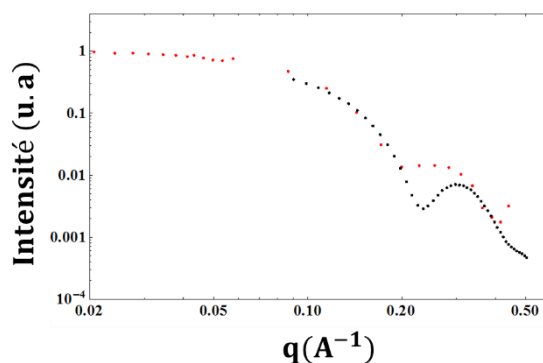


Figure 1.11 : Intensité diffusée par les nanoparticules 2C6 AL92 dispersées à 4.7w% dans le dodécane deutéré (courbe rouge). Modélisation par le facteur de forme d'une nanoparticule ayant ses ligands totalement étirés et gonflés par le solvant (courbe pointillée). Tous les paramètres sont connus et fixés.

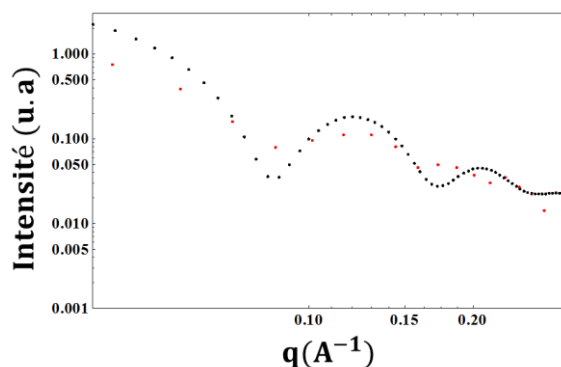


Figure 1.12 : Intensité diffusée par les nanoparticules 6C12 VR12 dispersées à 20w% dans un mélange de dodécane deutéré / hydrogéné (courbe rouge). Modélisation par le facteur de forme d'une nanoparticule ayant ses ligands totalement étirés et gonflés par le solvant (courbe pointillée). Tous les paramètres sont connus et fixés.

La couronne est donc majoritairement composée de ligands et le solvant y pénètre peu. Avec ce modèle, nous trouvons que l'épaisseur d'une couronne de dodécanethiol est de 10.6 Å et celle d'une couronne d'hexanethiol est de 6.8 Å. Ces longueurs sont inférieures à la longueur d'un ligand totalement étiré L_e normal à la surface. Deux possibilités se présentent à nous,

- Hypothèse 1 : les ligands de dodécanethiol sont totalement étirés et inclinés par rapport à la surface

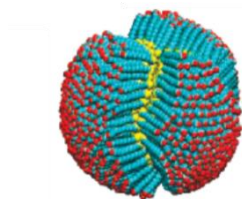
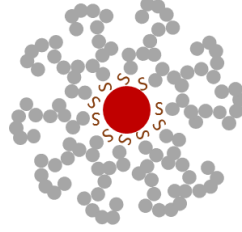


Image extraite de la référence [31]

Les épaisseurs de 10.8 Å et 6.8 Å obtenues pour les ligands de dodécanethiol et d'hexanethiol peuvent correspondre à des angles d'inclinaison avec la normale à la surface de 48° et 36°.

D'après les simulations de Ghorai *et al.* [31], on s'attend à 300K que les angles d'inclinaison de ligands à 12 et 6 carbones sur des nanoparticules de 2nm soient supérieurs à 40° et 30°. Il est donc possible que les chaînes ne soient pas normales à la surface.

- Hypothèse 2 : les ligands ne sont pas étirés, ils sont normaux à la surface et occupent tout le volume de la couronne.



On peut estimer l'épaisseur d'une couronne dense à partir de la densité de greffage obtenue par ATG et la densité d'un ligand.

L'épaisseur e_{dense} vérifie alors l'équation suivante,

$$\frac{4}{3}\pi(R_c + e_{dense})^3 = \frac{4}{3}\pi R_c^3 + N_{lig}v_n \quad (1.4)$$

$$e_{dense} = \left(\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}N_{lig}v_n + R_c^3} - R_c \right) \quad (1.5)$$

où N_{lig} est le nombre de ligands recouvrant une nanoparticule, v_n est le volume de l'alcane à n carbones greffé au cœur d'or et R_c est le rayon de cœur.

Le volume occupé par un ligand v_n peut être calculé de deux façons, soit à partir de la densité de la molécule libre en solution et de sa masse molaire, soit en prenant l'expression développée par Israelachvili [32]

$$v_{alcane} = 27.4 + 29.6 * n \quad (1.6)$$

où n est le nombre d'atomes de carbones constituant l'alcane.

Le second terme est le volume occupé par les groupes CH_2 multiplié par le nombre de carbones de la molécule. Le premier terme correspond au volume occupé par les hydrogènes de part et d'autre de la chaîne. A partir de la formule d'Israelachvili, nous allons considérer que le volume de la chaîne greffée en contact avec le solvant vaut

$$v_n = \frac{27.4}{2} + 29.6 * n \quad (1.7)$$

Le premier terme est divisé par 2 car la chaîne en contact avec le solvant ne contient qu'un groupe CH_3 .

Nous trouvons que les couronnes denses des nanoparticules 2C6, 2C12 et 6C12 ont respectivement des épaisseurs de 6.1 Å, 9.8 Å et 11.9 Å valeurs proches de celles obtenues par ajustements des courbes expérimentales.

Les deux approches permettent d'expliquer les valeurs obtenues par diffusion des neutrons. Mais nous ne pouvons pas dans l'état actuel déterminer la configuration des ligands.

Nous ferons l'hypothèse dans la suite que les ligands adoptent un ensemble de configurations qui leur permet d'occuper tout le volume de la couronne mais n'ont pas une configuration all-trans. Cette hypothèse conduit au modèle le plus simple où les particules individuelles sont isotropes.

1.8 Fraction volumique de nanoparticules

Dans la suite nous aurons besoin d'identifier la fraction volumique de nanoparticules pour établir le diagramme de phase. La réalisation des suspensions se fait par la pesée des différentes espèces, il nous faut donc convertir la fraction massique en fraction volumique. Nous avons vu précédemment que l'épaisseur de la couronne des nanoparticules isolées en suspension ne dépend pas du solvant.

Dans la suite, le volume occupé par les nanoparticules sera pris égal à celui du cœur auquel on ajoute celui de la couronne d'épaisseur déterminée par diffusion de neutrons (6.8 Å pour les ligands d'hexanethiol et 10.6 Å pour les ligands de dodécane-thiol). Nous noterons dans la suite le diamètre des nanoparticules mesuré par diffusion des neutrons D_{app} .

Le volume typique v_p des particules 2C6 et 2C12 est donné dans le tableau ci-dessous

Tableau 1.13 : Volume des nanoparticules v_p pour un rayon de cœur R_c et une épaisseur de couronne e .

Particules	R_c (nm)	e (nm)	v_p (nm ³)
2C6	1.2	0.68	27.8
2C12	1.1	1.06	42.2
3C12	1.5	1.06	70.3
4C12	2.0	1.06	120.0
5C12	2.5	1.06	189.0

1.9 Densité des nanoparticules

En supposant que la densité de la couronne correspond à celles des ligands, nous trouvons les densités de nanoparticules ρ_{nps} suivantes

Tableau 1.14 : Densité moyenne des nanoparticules pour un rayon de cœur R_c et une épaisseur de couronne e .

Particules	R_c (nm)	e (nm)	ρ_{nps} (g/mL)
2C6	1.2	0.68	5.6
2C12	1.1	1.06	3.2
3C12	1.5	1.06	4.6
4C12	2.0	1.06	6.0
5C12	2.4	1.06	7.2

1.10 Lien entre fraction massique en nanoparticules et fraction volumique

A partir de la densité des nanoparticules et de leur volume v_p définis précédemment, nous pouvons exprimer la fraction volumique de nanoparticules en suspension en fonction de la fraction massique mesurée

$$\varphi_v = \frac{\varphi_w / \rho_{nps}}{\frac{(1 - \varphi_w)}{\rho_{solvant}} + \varphi_w / \rho_{nps}} \quad (1.8)$$

où φ_w , ρ_{nps} et $\rho_{solvant}$ sont respectivement la fraction massique de nanoparticules, leur densité et la densité du solvant.

Nous avons principalement travaillé avec des fractions massiques allant de 10w% à 80w%. Nous donnons dans le tableau ci-dessous, les fractions volumiques correspondantes.

Tableau 1.15 : Lien entre fraction massique et fraction volumique

Nanoparticules	R_c	10w%	20w%	30w%	40w%	60w%	80w%
2C6	1.2	1.42v%	3.15v%	5.28v%	7.97v%	16.3v%	34.2v%
2C12	1.1	2.44v%	5.33v%	8.80v%	13.1v%	25.3v%	47.4v%
3C12	1.5	1.75v%	3.86v%	6.44v%	9.67v%	19.4v%	39.1v%
4C12	2.0	1.33v%	2.95v%	4.95v%	7.49v%	15.4v%	32.7v%
5C12	2.4	1.14v%	2.53v%	4.26v%	6.47v%	13.5v%	29.3v%

1.11 Les émulsions

1.11.1 Composition des émulsions

Les émulsions sont formées de gouttes d'huile dans l'eau et sont stabilisées par du P-123 de masse molaire $M=5800$ g/mol. Le P-123 est un copolymère tri blocs composé d'une branche hydrophobe de poly(propylène-glycol) et de deux branches hydrophiles de poly(éthylène-glycol). La partie hydrophobe représente 70% de la masse de P-123.

Le P-123 a pour formule brut $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{OH}$ que l'on peut réécrire sous la forme $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$. Le groupe central correspond à la partie hydrophobe et les deux groupes extérieurs sont hydrophiles (Figure 1.13).



Figure 1.13 : Représentation schématique d'une micelle de P-123 extraite de la référence [33]. La partie rouge correspond à la partie hydrophobe et les deux extrémités bleues sont hydrophiles.

La taille des micelles varie peu avec la température, le rayon de cœur composé de la partie hydrophobe (partie rouge) vaut 6.5nm et le rayon total 9nm [33].

Ce tensioactif a été choisi car il forme des micelles et des émulsions stables, sans phénomène de coalescence. Il est aussi largement utilisé pour former des matériaux mésoporeux, rejoignant ainsi d'autres thématiques développées dans le groupe ODMC.

1.11.2 Préparation des émulsions – insertion des nanoparticules dans les gouttes d'huile.

Les nanoparticules sont initialement dispersées à une fraction volumique φ_0 dans les solvants. Nous mélangeons la suspension à une solution micellaire de P-123 à 1w% dans l'eau. La fraction massique de suspension dans l'émulsion est de 1w%. Nous préparons 2mL d'émulsion dans un pilulier de 4mL. L'émulsion est ensuite formée avec un doigt de sonication de 2mm de diamètre (Ultrasonic processor). La sonication est composée d'une série de 10s de pulses suivis de 10s de pauses répétée 20 fois. Cette procédure a été mise en place pour éviter un échauffement trop fort de l'émulsion qui pourrait conduire à un murissement des nanoparticules. Une autre composition a été étudiée pour augmenter la quantité des rayons X diffusée par les nanoparticules, le P-123 et la suspension sont à une fraction massique de 2.5w% et 5w% dans l'émulsion. La modification de la composition n'a pas d'effet sur l'état final du système.

1.11.3 Taille des gouttes d'émulsion

Par diffusion de la lumière statique (DLS), nous avons mesuré que le diamètre initial des gouttes est de 100nm et leur polydispersité de 20%.

1.11.4 Processus de déstabilisation d'une émulsion

L'émulsion n'est pas un système qui reste stable dans le temps. Plusieurs processus conduisent à sa déstabilisation : la floculation, la coalescence, le mûrissement d'Ostwald, le crémage et la sédimentation. [34]

1.11.4.1 *La coalescence et la floculation*

La floculation intervient lorsque des gouttes s'attirent et correspond à la formation d'agrégats. La coalescence correspond à un phénomène de fusion des gouttes.

Ces deux processus peuvent être évités en ajoutant un long tensioactif. Les molécules à l'interface se repoussent et empêchent tout processus de floculation ou de coalescence. Nos gouttes d'émulsions sont stabilisées par des longues molécules de P-123. Nous négligerons donc ces deux phénomènes dans la suite.

1.11.4.2 *Le mûrissement d'Ostwald*

La pression de Laplace des gouttes d'huile, d'autant plus grande que les gouttes sont petites, rend le système thermodynamiquement instable.

Pour tendre vers un état d'équilibre, les plus petites gouttes vont se vider et les plus grosses mûrissent.

1.11.4.3 *Sédimentation et crémage des gouttes d'émulsions.*

La différence de densité entre les gouttes et l'eau peut conduire, si les gouttes sont suffisamment grandes à un processus de sédimentation ou de crémage.

1.11.5 Cinétique de déstabilisation des émulsions par mûrissement d'Ostwald

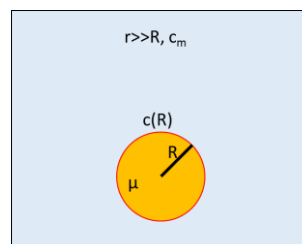


Figure 1.14 : Représentation schématique d'une goutte d'huile de rayon R et de potentiel chimique μ . La concentration en huile sur le bord de la goutte $c(R)$ et différente de la concentration c_m en un point plus éloigné. Cela va amorcer un processus de diffusion.

On peut établir la cinétique de déstabilisation de l'émulsion à partir de l'égalité locale des potentiels chimiques de l'huile et de l'équation de diffusion de l'huile dans l'eau. La démonstration est tirée de la référence [35].

1.11.5.1 Egalité locale des potentiels chimiques

Une sursaturation en huile dans l'eau à la frontière de la goutte permet d'égaliser les potentiels chimiques de l'huile à l'intérieur et sur le bord extérieur de la goutte.

Le potentiel chimique de l'huile à l'intérieur d'une goutte de rayon R vaut

$$\mu\left(P + \frac{2\sigma}{R}\right) = \mu_b(P) + V_{sol} \frac{2\sigma}{R} \quad (1.9)$$

où P , σ , R , μ_b et V_{sol} sont respectivement la pression, la tension interfaciale, le rayon d'une goutte, le potentiel chimique du solvant pur et le volume d'une molécule d'huile.

A l'extérieur des gouttes,

$$\mu(P) = \mu_0(P) + k_B T \ln(c) \quad (1.10)$$

où μ_0 et c sont respectivement le potentiel chimique de référence de l'huile et la concentration en huile dans l'eau.

Le potentiel chimique de l'huile à l'intérieur de la goutte et en $r = R$ à l'extérieur sont égaux. Cela nous permet de relier la concentration d'huile en R à la solubilité de l'huile dans l'eau s (concentration en huile à la périphérie d'une goutte dont le rayon tend vers l'infini).

$$c(R) = s \exp\left(\frac{2\sigma V_{sol}}{k_B T R}\right) \quad (1.11)$$

Dans notre cas, la tension de surface entre les gouttes et l'eau vaut environ 5mN [36], le rayon initial des gouttes 100nm et le volume d'une molécule de solvant environ $200 \cdot 10^{-30} \text{m}^3$. Le rapport $\frac{2\sigma V_{sol}}{k_B T R}$ est donc égal à 10^{-3} .

Nous avons $\frac{2\sigma V_{sol}}{k_B T R} \ll 1$ et nous pouvons écrire que

$$c(R) = s \left(1 + \frac{2\sigma V_{sol}}{k_B T R}\right) \quad (1.12)$$

La différence de concentration en huile sur le bord de la goutte et en un point plus éloigné entraîne un processus de diffusion de l'huile dans l'eau.

1.11.5.2 Diffusion de l'huile dans l'eau

Comme $\frac{2\sigma V_{sol}}{k_B T R} \ll 1$, la sursaturation est faible. On peut donc se placer en régime quasi-stationnaire et écrire

$$\Delta c = 0 \quad (1.13)$$

$$c(r) = \frac{R(c(R) - c_m)}{r} + c_m \quad (1.14)$$

où c_m est la concentration d'huile en un point $r \gg R$.

La variation du rayon des gouttes au cours du temps est reliée à la variation de la concentration en huile en R,

$$\frac{dR}{dt} = DV_{sol} \frac{\partial c}{\partial r} \quad (1.15)$$

$$\frac{dR}{dt} = DV_{sol} \frac{c_m - c(R)}{R} \quad (1.16)$$

En remplaçant $c(R)$ par son expression donnée dans l'équation, on obtient

$$\frac{dR}{dt} = DV_{sol} \frac{s}{R} \left(\varepsilon - \frac{2\sigma V_{sol}}{k_B T R} \right) \quad (1.17)$$

avec

$$\varepsilon = \frac{c_m - s}{s} \quad (1.18)$$

On peut alors définir à un instant t un rayon critique R_c pour lequel $\frac{dR}{dt} = 0$.

$$R_c = \frac{2\sigma V_{sol}}{k_B T \varepsilon} \quad (1.19)$$

Les gouttes de rayon plus petit que R_c se vident alors que celles de rayon plus grand grossissent.

Le système étant polydisperse, la variation de la fonction de distribution du rayon au cours du temps est difficile à établir. Toutefois, Lifshitz et Slyozov [37] ont établi une équation analytique qui donne la variation du rayon moyen \bar{R} au cours du temps.

$$\frac{d\bar{R}^3}{dt} = \frac{8\sigma s V_{sol}^2 D}{9k_B T} \quad (1.20)$$

1.11.6 Ralentissement du mûrissement par l'ajout d'une pression osmotique

Webster et Cates [35] ont montré que le mûrissement d'Ostwald peut être ralenti ou totalement inhibé par l'ajout dans l'huile de molécules insolubles dans l'eau.

Pour exprimer la nouvelle variation du rayon des gouttes au cours du temps, on fait l'hypothèse que les gouttes sont monodisperses et contiennent le même nombre de molécules. Dans les gouttes, une fraction des molécules est insoluble dans l'eau. On suppose que toutes les gouttes ont la même composition.

La présence de molécules insolubles abaisse la pression totale de l'huile dans la goutte. Le potentiel chimique de l'huile s'écrit

$$\mu(P) = \mu_b(P) + \frac{2\sigma V_{sol}}{R} - \pi V_{sol} \quad (1.21)$$

π est la pression osmotique et s'exprime comme

$$\pi = \rho k_B T \left(1 + \sum_{j=2}^{\infty} B_j(T) \rho^{j-1} \right) \quad (1.22)$$

ρ est le nombre de molécules insolubles par unité de volume dans une goutte d'émulsion. Les termes B_j sont les coefficients du viriel. Ils rendent compte des interactions entre les molécules.

Lorsque la goutte se vide, les particules se concentrent, la pression osmotique augmente et s'oppose à la pression de Laplace.

Pour une faible concentration en molécules insolubles, la pression osmotique peut s'approximer par l'équation des gaz parfaits.

$$\pi = \rho k_B T \quad (1.23)$$

La variation du rayon d'une goutte au cours du temps va dépendre de la compétition entre la pression osmotique et la pression de Laplace,

$$\frac{dR}{dt} = DV_{sol} \frac{s}{R} \left(\varepsilon - \frac{2\sigma V_{sol}}{k_B T R} + \frac{\pi V_{sol}}{k_B T} \right) \quad (1.24)$$

On peut simplifier l'expression si la suspension est diluée,

$$\frac{dR}{dt} = DV_{sol} \frac{s}{R} \left(\varepsilon - \frac{2\sigma V_{sol}}{k_B T R} + \frac{\varphi_{v0} R_0^3 V_{sol}}{R^3 v_p} \right) \quad (1.25)$$

φ_{v0} est la fraction volumique initiale de molécules insolubles dans les gouttes, v_p leur volume et R_0 le rayon initial d'une goutte.

Il existe un rayon R_B pour lequel la pression osmotique est égale à la pression de Laplace. Dans le cas d'un gaz idéal,

$$R_B = R_0 \left(\frac{\varphi_{v0} R_0 k_B T}{2\sigma v_p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.26)$$

Le murissement d'Ostwald est inhibé dès lors que la pression osmotique est supérieure à la pression de Laplace, c'est le cas pour de grosses gouttes ou de fortes fractions volumiques. C'est-à-dire pour

$$\frac{\varphi_{v0} R_0 k_B T}{2\sigma v_p} > 1 \quad (1.27)$$

Dans le cas contraire, la goutte se vide de ses molécules solubles jusqu'à atteindre le rayon R_B , la fraction volumique finale de molécule insoluble est alors égale à

$$\varphi_{vf} = \frac{\varphi_{v0} R_0^3}{R_B^3} = \varphi_{v0} \left(\frac{2\sigma v_p}{\varphi_{v0} R_0 k_B T} \right)^{3/2} \quad (1.28)$$

Moins les gouttes sont concentrées dans l'état initial, plus on s'attend à atteindre de fortes concentrations dans l'état final.

Dans le cas où les particules insolubles ne sont pas des molécules mais des nanoparticules insolubles, le même effet doit avoir lieu. Pour des sphères dures n'interagissant que par répulsion stérique et en-dessous de leur fraction volumique seuil de cristallisation. Il a été proposé [38] l'expression suivante (Carnahan-Starling) pour la pression osmotique :

$$\pi = \rho k_B T \frac{1 + \varphi_v + \varphi_v^2 - \varphi_v^3}{(1 - \varphi_v)^3} \quad (1.29)$$

avec ρ le nombre de nanoparticules par unité de volume et φ_v la fraction volumique de nanoparticules (cf §1.8).

1.11.7 Conditions de crémage ou de sédimentation des gouttes d'émulsion contenant des nanoparticules d'or

Selon la différence de densité entre les gouttes d'émulsion et l'eau $\Delta\rho$, les gouttes d'émulsion vont sédimenter ou crêmer. Le signe de $\Delta\rho$ dépend de la concentration en nanoparticules dans les gouttes. Il passe d'une valeur négative à une valeur positive à partir d'une fraction massique seuil de nanoparticules égale à

$$y = \frac{\rho_{nps}}{\rho_{eau}} \cdot \frac{\rho_{eau} - \rho_{solvant}}{\rho_{nps} - \rho_{solvant}} \quad (1.30)$$

ρ_{nps} , $\rho_{solvant}$ et ρ_{eau} sont respectivement la densité des nanoparticules, du solvant et de l'eau.

Par exemple, pour les nanoparticules 2C12, la fraction massique seuil de sédimentation est de 37w% dans les gouttes si les nanoparticules sont dispersées dans le dodécane et 19w% si elles sont dispersées dans le toluène.

L'effet de la gravité sera visible si

$$\frac{R}{|h_g|} \gg 1 \quad (1.31)$$

où h_g est la longueur gravitationnelle qui compare l'agitation thermique à la gravité,

$$h_g = \frac{k_B T}{\Delta\rho V g} \quad (1.32)$$

V est le volume des gouttes d'émulsion et g est la constante de pesanteur.

Nous estimons le rayon critique à partir duquel l'effet de la gravité n'est plus négligeable de l'ordre de $10h_g$. Le crémage de goutte sans nanoparticules est visible pour des gouttes de plus de $2\mu\text{m}$ de diamètre. Le diamètre initial des gouttes d'émulsion étant de 100nm , la déstabilisation principale du système sera le murissement d'Ostwald, le crémage n'apparaîtra que dans un second temps.

1.12 Les phases lamellaires

1.12.1 Définition

Une phase lamellaire lyotrope est un empilement périodique de bicouches de tensioactifs séparées par de l'eau (Figure 1.15).

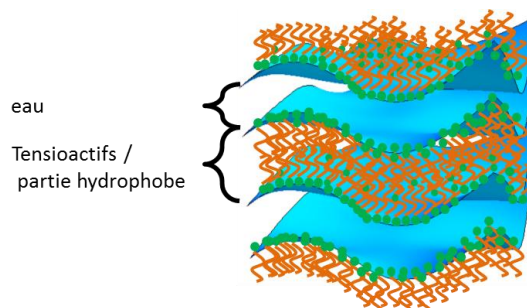


Figure 1.15 : Représentation schématique d'une phase lamellaire

1.12.2 Composition de la phase lamellaire

La phase lamellaire que nous utilisons est composée d'un mélange ternaire de SDS (Sodium Dodecyl Sulfate), de pentanol et d'eau.

Le SDS est un tensioactif ionique. La partie hydrophile est composée d'un groupe sulfate et de contre-ion sodium (Figure 1.16). Le pentanol joue le rôle de co-tensioactif. Il permet la formation de phase lamellaire en réduisant la courbure spontanée d'une monocouche de tensioactif.

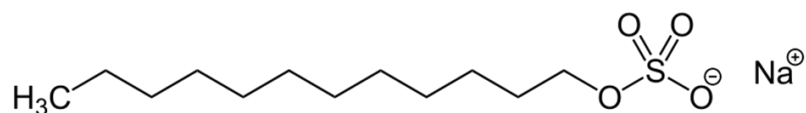


Figure 1.16 : Formule topologique du SDS.

Selon la concentration en chacun de ces constituants dans l'eau, la phase formée peut être isotrope (L_1), hexagonal (E), rectangulaire (R) ou lamellaire (L_α) [39] (Figure 1.17).

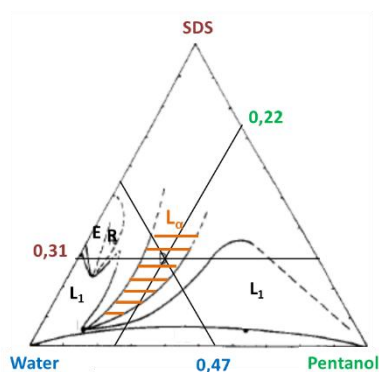


Figure 1.17 : Diagramme de phase Pentanol / SDS / eau [39]. L_α , E , R et L_1 sont respectivement les phases lamellaire, hexagonal, rectangulaire et isotrope. L'intersection des droites correspond à la composition de la phase lamellaire P (31v% de SDS, 47v% d'eau et 22v% de pentanol).

Les nanoparticules ont été insérées dans deux types de phases lamellaires que nous nommerons par la suite P et Q. Les fractions volumiques en eau, SDS et pentanol de ces phases sont données dans le Tableau 1.16.

Tableau 1.16 : Fractions volumique d'eau, de SDS et de pentanol dans les phases lamellaires P et Q.

Phase lamellaire	eau	SDS	pentanol
P	47	31	22
Q	34	44	22

1.12.3 Période de la phase lamellaire

La période de la phase lamellaire d_{lam} est mesurable par diffraction des rayons X. Nous pouvons à partir de cette grandeur approximer l'épaisseur de la couche hydrophile ε_h et de la partie hydrophobe δ_0 par

$$\varepsilon_h \sim \varphi_{v\text{ eau}} d_{lam} \quad (1.33)$$

où $\varphi_{v\text{ eau}}$ est la fraction volumique d'eau.

et

$$\delta_0 \sim d_{lam} - \varepsilon \quad (1.34)$$

Ces grandeurs sont données pour les phases P et Q sur les représentations schématiques ci-dessous (Figure 1.18).

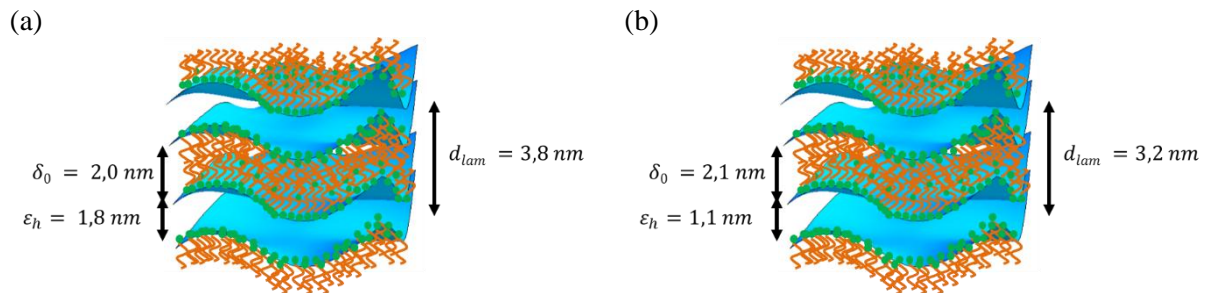


Figure 1.18 : Dimensions de la couche hydrophobe δ_0 , de la partie hydrophile ε_h et période lamellaire d_{lam} pour les phases P (a) et Q (b).

La période lamellaire obtenue par gonflement de la phase lamellaire P est représentée sur la figure suivante :

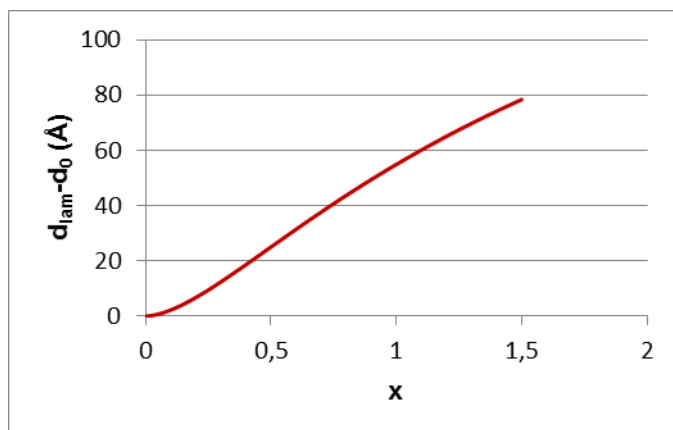


Figure 1.19 : *Ecart à la période lamellaire initiale (phase P) en fonction du rapport x entre la masse de mélange dodécane / pentanol ajouté et la masse de phase lamellaire.*

1.12.4 Insertion des nanoparticules dans la phase lamellaire

1.12.4.1 Gonflement des phases lamellaires avec du dodécane

Pour insérer les nanoparticules dans les phases lamellaires, il est nécessaire de gonfler la partie hydrophobe avec de l'huile. C'est pourquoi, les phases lamellaires P et Q ont été gonflées avec des nanoparticules dispersées dans du dodécane, ou plus exactement un mélange dodécane / pentanol.

Le diagramme de phase quaternaire (quatre espèces) SDS / pentanol / eau / dodécane a été établi par Roux *et al.* [40] dans les années 1980. La phase lamellaire présente la spécificité d'être stable sur une large gamme de fractions volumiques de dodécane pour un rapport SDS / pentanol / eau fixé (Figure 1.20).

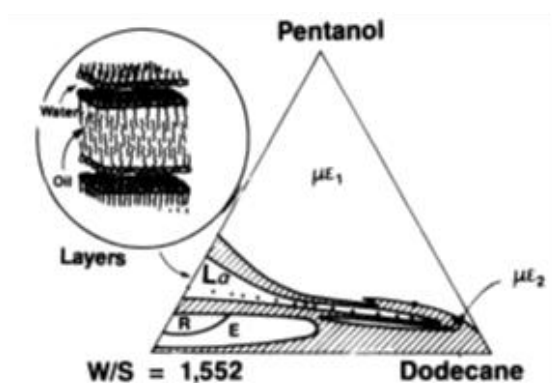


Figure 1.20 : *Diagramme de phase du système quaternaire pentanol / dodécane / eau / SDS. Le rapport eau/SDS est fixé à 1.552. L_α , R, E sont respectivement les phases lamellaire, rectangulaire et hexagonale. Schéma extrait de la référence [41].*

Le pentanol est un co-tensioactif qui en réduisant l'aire moyenne par tête polaire permet la formation de phase lamellaire. Le pentanol est partiellement soluble dans le dodécane. Donc pour garder une phase lamellaire dans une large gamme d'ajout de dodécane, il est nécessaire

d'ajouter non pas du dodécane pur mais un mélange dodécane / pentanol afin d'éviter les pertes de co-tensioactif à l'interface. La fraction massique de pentanol contenue dans le mélange dodécane / pentanol est donnée dans le Tableau 1.17.

Tableau 1.17 : Fraction massique de pentanol dans le mélange dodécane / pentanol.

Phase lamellaire	$\varphi_{w \text{ pentanol}}$
P	0.090
Q	0.082

1.12.4.2 Méthode d'insertion des nanoparticules

Les nanoparticules sont initialement dispersées à une fraction massique φ_w dans le mélange dodécane / pentanol. Puis la suspension est ajoutée à la phase lamellaire P ou Q. Le système est vortexé et centrifugé deux fois par semaine pendant trois semaines pour favoriser l'insertion des nanoparticules entre les membranes. Les nanoparticules ne s'insèrent toutefois qu'à partir d'une certaine épaisseur d'huile que nous allons définir ci-dessous.

1.12.4.3 Seuil d'insertion des nanoparticules

Des premières expériences effectuées par Pansu *et al.* [22] sur les nanoparticules 2C6 et 2C12 ont montré que le seuil d'insertion dépend du rapport entre l'épaisseur de la couche hydrophobe δ_c et le diamètre apparent des nanoparticules D_{app} . Les nanoparticules sont exclues de la phase lamellaire lorsque $\frac{\delta_c}{D_{app}}$ est inférieur à 0.75. Le diamètre apparent des nanoparticules dans la phase lamellaire est défini de la façon suivante

$$D_{app} = D_c + 2e \quad (1.35)$$

avec D_c le diamètre de cœur des nanoparticules et e l'épaisseur de la couronne mesurée par diffusion des neutrons (0.68nm et 1.06nm pour les nanoparticules 2C6 et 2C12 respectivement).

Au voisinage du seuil d'insertion, le diamètre des nanoparticules est supérieur à l'épaisseur hydrophobe, la membrane est donc déformée par les nanoparticules (Figure 1.21).

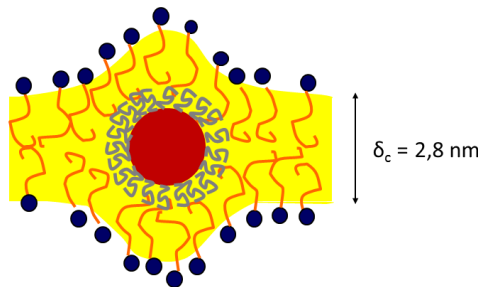


Figure 1.21 : Représentation des nanoparticules 2C6 dans une phase lamellaire au seuil d'insertion. Epaisseur de la couche hydrophobe $\delta_c = 2,8\text{nm}$, diamètre apparent $D_{app} = 3,8\text{nm}$.

1.12.4.4 Insertions de particules plus grosses.

L'objectif de la thèse était d'insérer des particules 4C12 dans la phase lamellaire. Ces nanoparticules, contrairement aux particules 2C6 et 2C12, présentent des propriétés optiques intéressantes.

Pour déterminer le seuil d'insertion des nanoparticules 4C12, nous avons préparé des suspensions contenant 1w% de nanoparticules dans un mélange dodécane/pentanol. Nous avons gonflé la phase lamellaire avec des rapports entre la masse de suspension et la masse de phase lamellaire x allant de 0.02 à 1.00 par pas de 0.02. Sur la Figure 1.22, nous pouvons voir une démixtion de la phase lamellaire et de la suspension en-dessous de $x = 0.42$ et une répartition homogène des nanoparticules au-dessus de $x = 0.48$. Nous estimons donc le seuil d'insertion en $x = 0.48$. L'épaisseur hydrophobe δ_c correspondante est de 4.5nm et le rapport entre l'épaisseur hydrophobe et le diamètre apparent des nanoparticules D_{app} est de 0.74. Les études menées par Pansu *et al.* ont montré que les nanoparticules 2C6 et 2C12 étaient exclues de la phase lamellaire pour des rapports $\frac{\delta_c}{D_{app}} < 0.75$. Nous retrouvons un rapport analogue avec des nanoparticules plus grosses. Ce paramètre semble donc pertinent pour décrire le seuil d'insertion des nanoparticules.

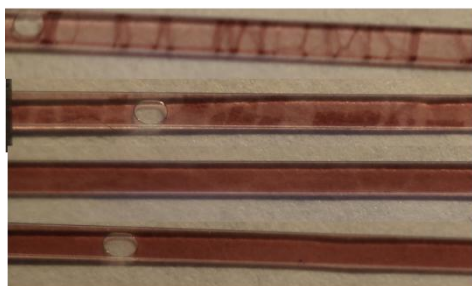


Figure 1.22 : Phases lamellaires gonflées avec une suspension de nanoparticules 4C12 AL218 ($D_c = 4.0\text{nm}$) à 1w% (de haut en bas, $x = 0.32-0.42-0.48$ et 0.60).

Nous allons dans les parties suivantes présenter comment interagissent les membranes dans une phase lamellaire non gonflée et les paramètres pertinents qui la caractérise. Des études menées par Ponsinet *et al.* dans les années 90 ont montré comment des colloïdes insérés dans des phases lamellaires changent ses caractéristiques. Ces éléments nous serviront de base pour décrire dans le chapitre 5 les interactions entre nanoparticules en milieu confiné.

1.12.5 Energie libre des membranes

La stabilité des phases lamellaires résulte des fluctuations des membranes autour de leur position d'équilibre. Une phase lamellaire formée de plans rigides ne peut pas exister.

Les fluctuations de la phase lamellaire sont caractérisées par l'ondulation des membranes, la compression des couches et la variation de concentration des membranes induite par la compression.

L'énergie libre par unité de volume en un point \vec{r} de la phase lamellaire s'exprime en fonction du module de compression de la phase à concentration constante B , du module de compression à période lamellaire constante ψ , du module de courbure K et de la variation de concentration de molécules de tensioactifs δc . La variation de concentration est reliée au déplacement en z (δz) des couches à travers la constante de couplage C_c [42].

$$F(\vec{r}) = \frac{1}{2}B \left(\frac{\partial u(\vec{r})}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2}K \left(\frac{\partial^2 u(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u(\vec{r})}{\partial y^2} \right)^2 + \frac{1}{2\psi} \delta c^2 + C_c \delta c \delta z u(\vec{r}) \quad (1.36)$$

$u(\vec{r})$ représente le déplacement de la membrane par rapport à sa position d'équilibre en \vec{r} . On considère que la périodicité de la phase lamellaire est selon la direction z .

Dans le cas où la phase lamellaire n'est pas gonflée, la membrane correspond à la bicouche de tensioactifs. En présence d'huile, les deux couches de tensioactifs auparavant au contact ne sont plus contraintes de fluctuer en phase. La membrane à considérer peut donc être de deux types :

- deux monocouches de tensioactifs séparées par de l'eau
- les monocouches de tensioactif individuelles

Nallet *et al.* ont introduit quatre modes permettant de décrire les fluctuations des phases lamellaires gonflées [43]. Sur la Figure 1.23, on peut constater que les modes d'ondulation (a) et barocline (c) ne s'accompagnent pas de fluctuations de l'épaisseur de la membrane (eau + 2 monocouches de tensioactifs). Ce qui n'est plus le cas pour les modes péristaltiques et second son.

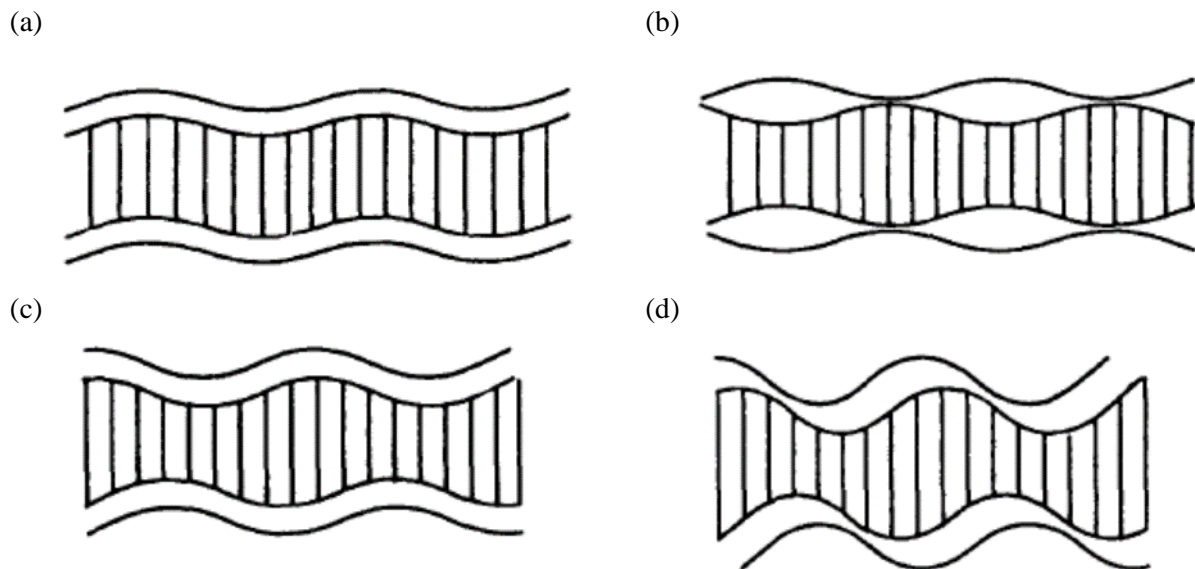


Figure 1.23 : Représentation schématique des modes d'ondulation (a), péristaltique (b), barocline (c) et second son (d). Image extraite de la référence [43]. La partie hachurée correspond à l'huile.

Dans notre cas, la présence des interactions électrostatiques (présence des groupes sulfates et Na^+) rend probablement la compression de la couche hydrophile défavorable et les modes péristaltiques et second son moins probables. L'épaisseur d'eau n'étant pas très grande devant l'épaisseur d'une monocouche de tensioactif, nous considérerons par la suite que la membrane des phases lamellaires gonflées est constituée de deux monocouches de tensioactifs séparées par de l'eau et qu'elle a pour épaisseur

$$\delta' = \delta_0 + \varepsilon \quad (1.37)$$

où δ_0 est l'épaisseur d'une bicouche de tensioactif et ε est l'épaisseur d'eau. On s'attend à ce que la membrane de la phase Q soit plus rigide que celle de la phase P car elle contient moins d'eau.

1.12.6 Interactions entre les membranes

Dans le système quaternaire utilisé, l'interaction principale entre les membranes (couche d'eau entourée de deux monocouches de tensioactifs) est due à la répulsion stérique induite par les fluctuations de cette membrane.

Les fluctuations des membranes sont limitées par la présence des couches voisines. Cela conduit à une répulsion stérique entre les membranes. Helfrich a exprimé ce potentiel en fonction du module de courbure élastique k_c , de la distance entre les membranes l et de leur épaisseur δ_0 [44],

$$U_s(l) = \frac{\alpha(k_B T)^2}{k_c(l - \delta_0)^2} \quad (1.38)$$

α est une constante, elle fut en 1978 estimée par Helfrich égale à 0.23, cependant des calculs théoriques plus récents et des simulations de Monte Carlo ont réévalué la constante à 0.11 [45].

On peut remarquer que plus les membranes sont flexibles, plus la répulsion stérique est forte.

1.12.7 Modules de courbure et de compression

1.12.7.1 En l'absence de colloïdes

Le module de courbure K de la phase lamellaire est donné par

$$K = \frac{\kappa_c}{l} \quad (1.39)$$

où l est la période lamellaire et κ_c est la constante de rigidité de la membrane. κ_c dépend de la composition de la membrane, et, dans le système utilisé, notamment du rapport entre le nombre de molécules de pentanol et de SDS ainsi que de l'épaisseur d'eau.

Le module de compression à potentiel chimique constant \bar{B} s'exprime lui aussi en fonction de κ_c et l ,

$$\bar{B} = 6\alpha \frac{(k_B T)^2}{\kappa_c} \frac{l}{(l - \delta)^4} \quad (1.40)$$

Dans ce système, outre la longueur de pénétration smectique $\lambda = \sqrt{\frac{\kappa}{B}}$, une longueur importante peut être définie : la longueur de corrélation des fluctuations $\xi_{//}$ des membranes dans leur plan moyen. Pour des membranes fluctuantes :

$$\xi_{//} = \beta \sqrt{\frac{\kappa_c}{k_B T}} l \quad (1.41)$$

la valeur de β la plus utilisée est $\beta = \sqrt{\frac{32}{3\pi}} = 1.84$ [46], un peu plus faible que celle initialement prédite par Helfrich $\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2}{3}} = 4.53$.

1.12.7.2 En présence de colloïdes

Dans les années 1990, Ponsinet *et al.* ont montré que l'inclusion de nanoparticules ($D_{np} = 10nm$) dans la partie huile d'une phase lamellaire modifie les propriétés élastiques du système [21].

Là où les nanoparticules sont présentes, les membranes ne peuvent pas fluctuer et cela induit une répulsion supplémentaire entre les membranes. Une réécriture phénoménologique du potentiel d'Helfrich permet d'en rendre compte. La longueur caractéristique sur laquelle les membranes peuvent fluctuer en l'absence d'inclusions $l - \delta_0$ est remplacée par $l - \delta_0 - L$, où L est associé l'espace retiré aux fluctuations par les nanoparticules. Ponsinet *et al.* ont proposé de réécrire le potentiel d'interaction par unité de surface de la façon suivante

$$U_s = \frac{\alpha(k_B T)^2}{\kappa_c(l - \delta_0 - L)} \quad (1.42)$$

La constante de raideur des membranes κ_c n'est pas modifiée par la présence des nanoparticules [47] mais les modules de courbure et de compression le sont. Ils varient avec la fraction volumique de nanoparticules insérées.

Le comportement du module de compression est le mieux compris, il augmente très fortement avec la fraction volumique de nanoparticules φ_v et peut s'exprimer de la façon suivante,

$$\bar{B}(\varphi_v) = \frac{6}{\pi} \frac{\kappa_c (k_B T)^2}{\kappa_c} \frac{l}{(l - \delta - L(\varphi_v))^4} \quad (1.43)$$

La compression des couches est en partie bloquée par les nanoparticules et est très sensible à la fraction volumique introduite. L'ajout de 4v% de nanoparticules peut augmenter le module de compression d'un ordre de grandeur [21], [48].

L'évolution du module de courbure n'est pas monotone. Il augmente dans un premier temps avec la fraction volumique avant de diminuer. Le module de courbure ne peut plus être décrit uniquement par la raideur des membranes et leur espacement mais aucun modèle ne permet encore de comprendre comment les nanoparticules modifient le module de courbure.

1.13 Conclusion

Les nanoparticules 2C6 et 2C12 sont synthétisées d'après la synthèse de Brust-Schffrin avec une bonne reproductibilité. Elles ont respectivement des tailles moyennes de 2.4nm (polydispersité de 16%) et 2.2nm (polydispersité de 12%). Les nanoparticules plus grosses synthétisées selon la méthode de Stucky sont obtenues avec une meilleur monodispersité (10%) mais les synthèses sont moins reproductibles. D'une synthèse à l'autre nous obtenons des diamètres de cœur compris entre 3 et 6nm. Le cœur d'or est facetté mais nous le considérerons sphérique par la suite.

Par ATG, nous avons mesuré de fortes densité de greffage des ligands à la surface : 5.6nm^{-2} et 6.3nm^{-2} pour les nanoparticules 2C6 et 2C12 respectivement. La densité de greffage augmente avec la courbure de la nanoparticule (sur une surface plane, elle est de 4.6nm^{-2} pour des alcanethiols).

L'épaisseur de la couronne de ligands a été mesurée par diffusion des neutrons pour une suspension diluée de nanoparticules dans des solvants deutérés. Il en découle que les ligands occupent tout le volume de la couronne et que le solvant y pénètre peu. D'après les mesures effectuées sur les nanoparticules 2C12, nous ne percevons pas d'effet du solvant sur l'épaisseur de la couronne. Les épaisseurs de couronne des nanoparticules 2C6 et 2C12 sont respectivement 0.68nm et 1.06nm. Les courbes obtenues pour les nanoparticules 5C12 ne nous permettent pas de donner une valeur sûre de l'épaisseur de la couronne, nous prendrons dans la suite la valeur de 1.06nm.

Outre des études de volume, plusieurs milieux de confinement ont été utilisés lors de ma thèse. Des émulsions huile dans eau, stabilisées par un tensioactif pluronique, permettent ainsi d'augmenter lentement la concentration en nanoparticules au sein des gouttes d'huile par mûrissement d'Ostwald et donc de suivre les étapes de leur cristallisation. L'auto-assemblage

des nanoparticules en milieu anisotrope a été abordé grâce à l'insertion possible de ces nanoparticules dans des phases lamellaires SDS / pentanol / eau gonflées à l'huile qui offrent des zones de confinement bidimensionnelles d'épaisseur contrôlable.

CHAPITRE 2 Techniques expérimentales

2.1 Diffusion des rayons X et des neutrons

L'interaction entre des photons ou neutrons (appelés quantons par la suite) de longueur d'onde comparables aux distances interatomique permet de sonder la structure de la matière de l'échelle atomique à l'échelle nanométrique.

Les photons interagissent avec le nuage électronique des atomes et les neutrons avec le noyau. Différents processus sont possibles :

- L'absorption des quantons par l'atome
- La diffusion élastique : le quanton est dévié sans perte d'énergie
- La diffusion inélastique : le quanton est dévié avec perte d'énergie

C'est le second processus, la diffusion élastique des quantons, qui permet de remonter à la structure de la matière, et on ne considèrera dans la suite que ce processus.

Un quanton arrivant selon la direction \vec{k}_i sur un échantillon est dévié dans la direction donnée par le vecteur \vec{k}_d sans que sa longueur d'onde ne soit modifiée. Lors d'une expérience de diffusion, on mesure l'intensité (le nombre de quantons) diffusée en fonction du vecteur d'onde \vec{q} . Ce dernier est relié à l'angle 2θ entre le faisceau diffusé et le faisceau incident. Il est défini de la façon suivante

$$\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i \quad (2.1)$$

ou encore

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (2.2)$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau.

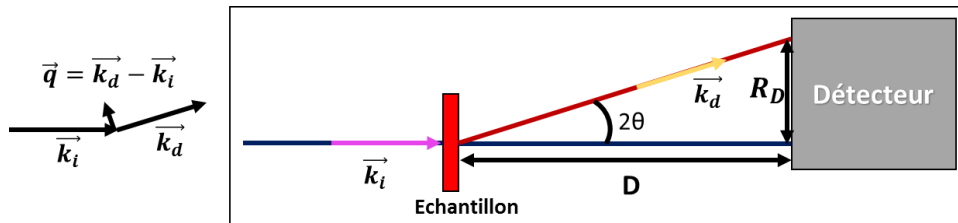


Figure 2.1 : Représentation schématique de la diffusion élastique des quantons par un échantillon. D est la distance entre l'échantillon et le détecteur, R_D est la distance entre le faisceau dévié et le faisceau incident, 2θ est l'angle entre le faisceau incident et le faisceau dévié, \vec{k}_i est le vecteur d'onde du faisceau incident et \vec{k}_d est le vecteur d'onde du faisceau diffusé.

2.1.1 Amplitude diffusée

2.1.1.1 Définition

Dans l'approximation de Born, l'interaction rayonnement-matière en un point donné ne dépend pas de la diffusion provoquée par les autres particules du milieu. L'amplitude du faisceau diffusée $A(\vec{q})$ est dans ce cas égale à la transformée de Fourier de la densité de longueur de diffusion $\rho_D(\vec{r})$.

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho_D(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \quad (2.3)$$

$\rho_D(\vec{r})$ dépend de la nature des composés diffusants et de leur densité,

$$\rho_D(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \frac{N_A}{M_i} \rho_i(\vec{r}) b_i \quad (2.4)$$

où N_A est la constante d'Avogadro, M_i est la masse molaire du composé i , $\rho_i(\vec{r})$ est sa masse volumique et b_i est sa longueur de diffusion. Le composé i peut être un liquide ou un solide.

La longueur de diffusion dépend du quanton qui interagit avec la matière.

En diffusion des rayons X, la longueur de diffusion d'un atome

$$b_i = \frac{Z_i q_e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c_l^2} \quad (2.5)$$

où Z_i est le numéro atomique de l'atome i , q_e est la charge élémentaire de l'électron, m_e sa masse et c_l la célérité de la lumière.

ou encore

$$b_i = Z_i r_e \quad (2.6)$$

où r_e est le rayon classique de l'électron ($r_e = 2.181794 \times 10^{-15} m$)

L'amplitude diffusée augmente avec le numéro atomique Z_i des atomes.

En diffusion des neutrons, c'est la longueur de diffusion cohérente qui intervient. Elle prend des valeurs différentes pour chaque atome et chacun de ses isotopes mais elle ne varie pas linéairement avec le nombre de neutrons. Ces longueurs peuvent être obtenues sur le site du NIST (National Institute of Standards and Technology) [49].

2.1.1.2 Densité de longueur de diffusion (ρ_D) des composés utilisés

Nous répertorions dans cette sous-partie, les densités de longueur de diffusion des solvants que nous avons utilisés et de l'or métal.

- Solvants hydrogénés et or

Tableau 2.1 : Densités de longueur de diffusion neutrons des solvants hydrogénés et de l'élément or

Solvant	cyclohexane	toluène	heptane	dodécane	hexadécane	Au
ρ_D (Å ⁻²)	$-2.78.10^{-7}$	$9.44.10^{-7}$	$-5.47.10^{-7}$	$-4.60.10^{-7}$	$-4.28.10^{-7}$	$4.50.10^{-6}$

- Solvants deutérés

Tableau 2.2 : Densités de longueur de diffusion neutrons des solvants deutérés

Solvant	cyclohexane	toluène	heptane	dodécane	hexadécane
ρ_D (Å ⁻²)	$6.71.10^{-6}$	$5.67.10^{-6}$	$6.30.10^{-6}$	$6.71.10^{-6}$	$6.83.10^{-6}$

Tableau 2.3 : Densités de longueur de diffusion rayons X des solvants et de l'or

Solvant	cyclohexane	toluène	heptane	dodécane	hexadécane	Au
ρ_D (Å ⁻²)	$7.53.10^{-6}$	$7.97.10^{-6}$	$6.71.10^{-6}$	$7.27.10^{-6}$	$7.52.10^{-6}$	$1.31.10^{-4}$

Lors des expériences de diffusion, les particules seront dispersées dans un liquide. Il est nécessaire que le contraste entre l'objet que l'on souhaite étudié et le liquide soit suffisamment grand pour pouvoir extraire des informations. Ce contraste dépend de la différence entre la longueur de diffusion de l'objet et celle du liquide.

2.1.1.3 Amplitude diffusée par des particules identiques dans un milieu homogène

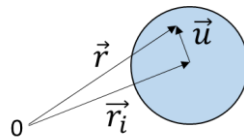


Figure 2.2 : Représentation d'une particule située en \vec{r}_i .

Considérons N particules de forme identique et de densité de longueur de diffusion $\rho_{D,objet}(\vec{u})$ situés en $\vec{r}_i, i \in \llbracket 1, \dots, N \rrbracket$ et dans un milieu de densité homogène $\rho_{D,solvant}$.

On note $\vec{u} = \vec{r} - \vec{r}_i$ (Figure 2.2).

Les particules identiques sont le plus souvent sphériques, mais l'expression dérivée ici est également valable pour des particules anisotropes toutes orientées de la même façon (se déduisant les unes des autres par translation).

L'amplitude diffusée peut se réécrire de la façon suivante,

$$A(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N \int_{V_{objet}} \rho_{D,objet}(\vec{u} + \vec{r}_i) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{u} + \vec{r}_i)} d^3\vec{u} + \int_{V_{échantillon}} \rho_{D,solvant}(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} - \sum_{i=1}^N \int_{V_{objet}} \rho_{D,solvant}(\vec{u} + \vec{r}_i) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{u} + \vec{r}_i)} d^3\vec{u}$$

Les particules sont identiques donc

$$A(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N \int_{V_{objet}} \left(\rho_{D,objet}(\vec{u}) - \rho_{D,solvant}(\vec{u}) \right) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{u} + \vec{r}_i)} d^3\vec{u} + \int_{V_{échantillon}} \rho_{D,solvant}(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}$$

Vu la taille macroscopique de l'échantillon sondée par le faisceau de quantons, le dernier terme peut être négligé car il n'est pas mesurable expérimentalement.

Par conséquent,

$$A(\vec{q}) = \int_{V_{objet}} \left(\rho_{D,objet}(\vec{u}) - \rho_{D,solvant}(\vec{u}) \right) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{u}} \sum_{i=1}^N e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} d^3\vec{u} \quad (2.7)$$

2.1.2 Intensité diffusée

2.1.2.1 Définition

L'intensité diffusée est la moyenne temporelle de la norme de l'amplitude diffusée par unité de volume.

$$I(\vec{q}) = \frac{1}{V} \langle A(\vec{q}) A^*(\vec{q}) \rangle_t \quad (2.8)$$

où V est le volume de l'échantillon sondé et t la durée de la mesure.

2.1.2.2 Intensité diffusée par des particules identiques dans un milieu homogène

L'intensité diffusée par N particules identiques dispersées dans un solvant vaut

$$I(\vec{q}) = \frac{N}{V} \left| \int_{V_{objet}} \left(\rho_{D,objet}(\vec{u}) - \rho_{D,solvant}(\vec{u}) \right) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{u}} d^3\vec{u} \right|^2 \left\langle 1 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle_t$$

Elle est le produit de trois termes :

- La concentration de particules $\frac{N}{V}$
- Le facteur de forme des particules $F(\vec{q})$ qui dépend de la forme et de la dimension des particules.

$$F(\vec{q}) = \left| \int_{V_{objet}} \left(\rho_{D,objet}(\vec{u}) - \rho_{D,solvant}(\vec{u}) \right) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{u}} d^3\vec{u} \right|^2$$

- Le facteur de structure $S(\vec{q})$ qui dépend de la position relative des particules et donc des corrélations qui existent entre elles. Si les particules sont mobiles au cours du temps, le facteur de structure reflète la moyenne temporelle de ces corrélations spatiales :

$$S(\vec{q}) = \left\langle 1 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle_t$$

2.1.3 Facteur de forme des nanoparticules d'or sphérique

Le cœur d'or de densité homogène est recouvert de ligands. Ces derniers peuvent occuper tout l'espace dans la couronne ou laisser pénétrer du solvant. Nous donnons ci-dessous les facteurs de forme des nanoparticules pour deux configurations extrêmes des ligands : couronne dense et ligands totalement étirés.

Nous faisons toujours l'hypothèse que les nanoparticules sont bien décrites par un modèle de symétrie sphérique, à la fois pour le cœur et la couronne de ligands.

2.1.3.1 Couronne dense et homogène

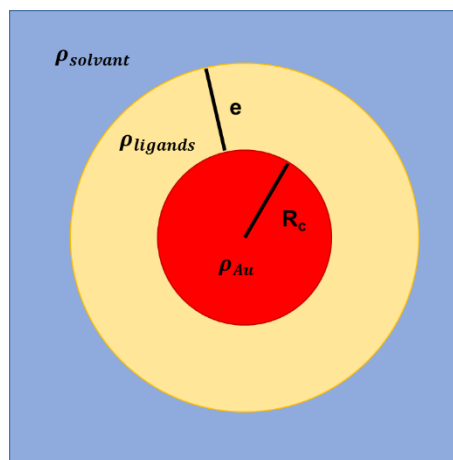


Figure 2.3 : Représentation schématique d'une nanoparticule avec un cœur d'or de densité ρ_{Au} et une couronne homogène de densité $\rho_{ligands}$

Le facteur de forme de nanoparticules d'or de rayon R_c entourées d'une couronne homogène d'épaisseur e vaut

$$F(q, R_c, e) = \left[(\rho_{D,Au} - \rho_{D,ligand}) f_{sphère}(q, R_c) + (\rho_{D,ligand} - \rho_{D,solvant}) f_{sphère}(q, R_c + e) \right]^2$$

où $\rho_{D,Au}$, $\rho_{D,ligand}$ et $\rho_{D,solvant}$ sont les densités de longueur de diffusion de l'or, des ligands et du solvant

et

$$f_{sphère}(q, R_c) = \frac{4\pi}{3} R_c^3 * 3 \left\{ \frac{-R_c q \cos(q R_c) + \sin(q R_c)}{(q R_c)^3} \right\} \quad (2.9)$$

En diffusion, des rayons X (Tableau 2.3), la densité de longueur de diffusion de l'or prédomine et les densités de longueur de diffusion des ligands et du solvant qui sont des molécules organiques sont identiques (les ligands et le solvant sont composés des mêmes atomes). Le second terme qui apparaît dans l'expression du facteur de forme est donc négligeable. On n'est donc sensible qu'à la dimension du cœur d'or. Le facteur de forme se simplifie par l'expression suivante

$$F(q, R_c, e) = \left[(\rho_{D,Au} - \rho_{D,ligand}) f_{sphère}(q, R_c) \right]^2 \quad (2.10)$$

En diffusion des neutrons (Tableau 2.2), on peut induire un contraste entre la couronne et le solvant en deutérant le solvant. C'est cette technique que nous avons utilisée pour déterminer l'épaisseur de la couronne.

Les nanoparticules n'ayant pas toute la même taille, il faut prendre en compte la répartition de leur rayon autour de la valeur moyenne.

On note $F(q, R_c)$, le facteur de forme des sphères de rayon de cœur R_c et $D(r, R_c)$ la distribution en taille des particules autour de la valeur moyenne R_c .

Nous considérons que la taille des sphères suit une distribution gaussienne. Mais afin d'obtenir une expression analytique du facteur de forme, il est préférable d'utiliser le modèle de Schultz. Ce modèle est très proche d'une gaussienne et permet d'analyser rapidement les courbes expérimentales.

Soit D_{Sz} la distribution de Schultz Zimm,

$$D_{Sz}(r, R_c, \sigma) = \left[\frac{z(\sigma) + 1}{R_c} \right]^{z(\sigma)+1} r^{z(\sigma)} \frac{e^{-\frac{(z(\sigma)+1)r}{R_c}}}{\Gamma(z(\sigma) + 1)} \quad (2.11)$$

où σ est la largeur de la distribution, Γ la fonction d'Euler et

$$z(\sigma) = \frac{1}{\sigma^2} - 1 \quad (2.12)$$

Le facteur de forme tenant compte de la polydispersité s'écrit alors

$$P(q, R_c, e) = \int_0^\infty D_{sz}(r, R_c, \sigma) F(q, R_c, e) dr \quad (2.13)$$

Nous faisons ici l'hypothèse que la polydispersité des nanoparticules n'influence pas le facteur de structure.

2.1.3.2 Ligands totalement étirés

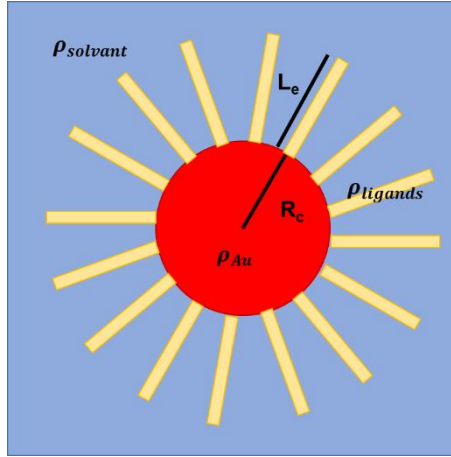


Figure 2.4 : Représentation schématique d'une nanoparticule avec des ligands totalement étirés.

Pour calculer le facteur de forme d'une couronne de ligands totalement étirés. Nous avons considéré que la fraction volumique de chaînes situées à une distance r du centre vaut

$$\varphi_{lig}(r) = \frac{N_{lig} S_{lig}}{4\pi r^2} \quad (2.14)$$

N_{lig} est le nombre de ligands recouvrant une nanoparticule et S_{lig} la surface qu'un ligand occupe.

On trouve alors que le facteur de forme s'exprime de la façon suivante

$$P(q, R_c, e) = \int_0^\infty D_{sz}(r, R_c, \sigma) \left[(\rho_{D,Au} - \rho_{D,solvant}) f_{sphère}(q, R_c) + (\rho_{D,ligand} - \rho_{D,solvant}) f_{couronne}(q, S, L_e) \right]^2 dr \quad (2.15)$$

avec

$$f_{couronne}(q, S, L_e) = \frac{N_{lig} S_{lig}}{q} [S_i(q(R_c + L_e)) - S_i(qR_c)] \quad (2.16)$$

où

$$S_i(x) = \int_0^x \frac{\sin(x)}{x} dx \quad (2.17)$$

2.1.4 Facteur de structure

Nous avons vu que le facteur de structure s'écrit sous la forme suivante

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \quad (2.18)$$

Le facteur de structure se simplifie pour des suspensions diluées ou lorsque les nanoparticules sont organisées en réseau.

2.1.4.1 Suspension diluée

En l'absence de corrélation entre les particules

$$\boxed{S(\vec{q}) = 1}$$

2.1.4.2 Nanoparticules ordonnées

Soit un motif de particules qui se répète périodiquement dans le réseau direct de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, dans le réseau réciproque de base $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$, le facteur de structure se concentre sur certaines valeurs du vecteur de diffusion \vec{q}_{hkl} aux nœuds du réseau réciproque donnant ainsi naissance aux pics de Bragg

$$\boxed{\vec{q}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, (h, k, l) \in \mathbb{N}}$$

Dans le cas d'un cristal supposé infini, l'intensité des pics de Bragg est donnée par :

$$I(\vec{q} = \vec{q}_{hkl}) = N_m^2 F(\vec{q}_{hkl}) \left| \sum_{j=1}^M e^{-i\vec{q}_{hkl} \cdot \vec{R}_j} \right|^2 = N_m^2 F(\vec{q}_{hkl}) f_{hkl}$$

où M est le nombre de particules composant le motif, \vec{R}_j est la position de la particule j dans le motif et N_m le nombre de mailles contribuant à la diffraction. Si il y a plusieurs particules par motif, l'intensité de chaque pic dépend alors de la contribution du motif f_{hkl} .

Dans le cas d'un cristal de dimension finie, les pics ne sont plus ponctuels, leur largeur est inversement proportionnelle à la dimension du cristal.

Pour une poudre, on peut approximer la largeur à mi-hauteur Δq de la façon suivante,

$$\Delta q \approx \frac{2\pi}{L_c} \quad (2.19)$$

où L_c est la largeur des cristaux.

Une formule plus exacte du facteur de structure tenant compte de la taille des mono-domaines fait intervenir la fonction de Laue $L(x, N)$ [50]

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N_m} \sum_{h,k,l} f_{hkl} L\left(\frac{2\pi h}{2}, N_a\right) L\left(\frac{2\pi k}{2}, N_b\right) L\left(\frac{2\pi l}{2}, N_c\right) \quad (2.20)$$

où N_a , N_b et N_c sont le nombre de mailles dans les directions \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , $N_m = N_a N_b N_c$ et

$$L(x, N) = \left(\frac{\sin(Nx)}{\sin(x)} \right)^2$$

La prise en compte de l'effet de la taille des cristaux sur un diagramme de poudre est plus complexe. Pour modéliser les pics expérimentaux non limités par la résolution expérimentale, nous avons utilisé une approximation gaussienne :

$$I(q, q_{hkl}, L_c) \approx \exp\left(-\left(L_c \frac{q - q_{hkl}}{2\pi}\right)^2\right)$$

2.1.5 Facteur de structure et potentiel d'interaction

Le facteur de structure dépend de la moyenne temporelle des fluctuations de concentration des particules. Il contient des informations sur les positions relatives des particules et donc sur leurs interactions [51].

2.1.5.1 Espace réciproque – Relation entre le facteur de structure et la fonction de distribution radiale

La distribution des particules est donnée par la fonction de distribution radiale $g(\vec{r})$. Cette fonction est proportionnelle à la probabilité de trouver deux particules distantes de \vec{r} quelle que soit la position des autres particules. En d'autres termes $\rho g(\vec{r})$ est la densité locale de particules autour d'une particule de référence située à l'origine. A grande distance, $g(\vec{r})$ tend vers 1.

Le facteur de structure est relié à la transformée de Fourier de la fonction de distribution radiale.

$$S(\vec{q}) = \rho \int g(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} + 1 \quad (2.21)$$

Comme $\lim_{r \rightarrow \infty} g(\vec{r}) = 1$, il est plus pertinent de considérer $g(\vec{r}) - 1$:

$$S(\vec{q}) = \rho \int (g(\vec{r}) - 1) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} + \rho \delta(\vec{q}) + 1$$

Sauf en $\vec{q} = \vec{0}$, valeur non accessible car dominée par le faisceau direct, le facteur de structure s'écrit donc

$$S(\vec{q}) = \rho \int (g(\vec{r}) - 1) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} + 1$$

Le facteur de structure est la transformée de Fourier d'une nouvelle fonction $h(\vec{r})$ que l'on nomme fonction de corrélation totale,

$$h(\vec{r}) = g(\vec{r}) - 1 \quad (2.22)$$

Finalement,

$$\boxed{S(\vec{q}) = 1 + \rho h(\vec{q})} \quad (2.23)$$

où seul le second terme dépend des corrélations entre les particules.

2.1.5.2 Lien entre la fonction de corrélation radiale et le potentiel de champ moyen

Une expression exacte relie la fonction de corrélation radiale au potentiel de champ moyen $v(\vec{r})$,

$$g(\vec{r}) = e^{-\beta v(\vec{r})} \quad (2.24)$$

où $\beta = \frac{1}{k_B T}$

Dans le cas d'interactions faibles, on peut remplacer le potentiel de champ moyen par le potentiel d'interaction de paire $u(\vec{r})$:

$$g(\vec{r}) = e^{-\beta u(\vec{r})} \quad (2.25)$$

Dans cette hypothèse, $g(\vec{r})$ et par conséquent $S(q)$ sont supérieurs à 1 pour des interactions purement attractives et inversement pour des interactions purement répulsives.

Généralement, le potentiel d'interaction n'est pas négligeable devant l'agitation thermique et le facteur de structure oscille autour de 1 mais aux petits angles on a généralement,

- $S(q \rightarrow 0) > 1$ si les interactions sont purement attractives
- $S(q \rightarrow 0) < 1$ si les interactions sont purement répulsives

2.1.5.3 Equation d'Ornstein-Zernicke – fonction de corrélation directe

L'équation d'Ornstein-Zernicke introduit une fonction de corrélation directe $c(\vec{r})$. Elle ne contient pas d'informations physiques nouvelles. Cette fonction est introduite pour trouver une valeur approximative du facteur de structure à partir du potentiel d'interaction.

Par définition elle est reliée à la fonction de corrélation $h(\vec{r})$ de la façon suivante

$$h(\vec{r}_{12}) = c(\vec{r}_{12}) + \rho \int d\vec{r}_3 c(\vec{r}_{13}) h(\vec{r}_{23}) \quad (2.26)$$

Comme

$$h(\vec{r}_{23}) = c(\vec{r}_{23}) + \rho \int d\vec{r}_4 c(\vec{r}_{24}) h(\vec{r}_{34}) \quad (2.27)$$

on peut écrire à l'ordre 4 que

$$h(\vec{r}_{12}) = c(\vec{r}_{12}) + \rho \int d\vec{r}_3 c(\vec{r}_{13}) c(\vec{r}_{23}) + \rho^2 \int d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 c(\vec{r}_{13}) c(\vec{r}_{24}) c(\vec{r}_{34}) + O(c^4)$$

A l'ordre 1 $h(\vec{r}_{12})$ est égale à la corrélation directe entre les particules 1 et 2.

A l'ordre 2 $h(\vec{r}_{12})$ est égale à la corrélation directe entre les particules 1 et 2 à laquelle s'ajoute une interaction indirecte due à la corrélation directe entre les particules 1 et 3 et les particules 2 et 3.

Si on continue le développement limité, on ajoute les contributions indirectes des autres particules.

2.1.5.4 Relation entre le facteur de structure et la transformée de Fourier de la fonction de distribution directe.

On peut réécrire l'équation (2.27) de la façon suivante

$$h(\vec{r}) = c(\vec{r}) + \rho \int d\vec{r}' c(\vec{r} - \vec{r}') h(\vec{r}') \quad (2.28)$$

La transformée de Fourier de l'équation nous donne,

$$h(\vec{q}) = c(\vec{q}) + \rho c(\vec{q}) h(\vec{q}) \quad (2.29)$$

$$\rho h(\vec{q}) = \frac{\rho c(\vec{q})}{(1 - \rho) c(\vec{q})} \quad (2.30)$$

En remplaçant, $\rho h(q)$ dans l'équation (2.23), on en déduit la relation entre le facteur de structure et la fonction de corrélation directe.

$$\boxed{S(\vec{q}) = \frac{1}{1 - \rho c(\vec{q})}} \quad (2.31)$$

Cependant, les fonctions $h(\vec{r})$ et $c(\vec{r})$ sont inconnues. Il nous faut une relation de fermeture pour résoudre l'équation (2.27).

2.1.5.5 Les relations de fermeture

Plusieurs relations de fermeture permettent de résoudre l'équation (2.27). Ce sont des approximations qui relient $c(r)$ au potentiel d'interaction de pair $u(r)$ et à la fonction de corrélation totale $h(r)$. Nous utiliserons par la suite trois des relations de fermeture répertoriées dans le tableau ci-dessous,

Tableau 2.4 : Relations de fermeture

Approximation	Relation de fermeture	
Mean-spherical approximation (MSA)	$c(r) = -\beta u(r)$	Formule analytique
Percus-Yevick (PY)	$c(r) = g(r)[1 - e^{\beta u(r)}]$	Formule analytique pour des sphères dures n'interagissant que par répulsion stérique
Hypernetted-chain (HNC)	$c(r) = -\beta u(r) + h(r) - \ln[1 + h(r)]$	Calcul numérique. Le programme Fortran utilisé pour ces calculs a été fourni gracieusement par Luc Belloni (IRAMIS, CEA Saclay).
Random Phase Approximation	$u(r) = u_c(r) + u_l(r)$ où $u_c(r)$ est un potentiel à courte portée pour lequel la fonction de corrélation directe est définie et $u_l(r)$ est un potentiel à plus longue portée $c(r) = c_0(r) - \beta u_l(r)$	Formule analytique dans le cas où $u_c(r)$ est le potentiel de répulsion stérique entre sphères dures

L'approximation MSA permet d'obtenir des expressions analytiques du facteur de structure pour plusieurs potentiels tels que le potentiel de répulsion stérique, le potentiel de sphères collantes ou les potentiels de Yukawa attractifs et répulsifs. Elle permet de bien décrire le comportement de sphères dures interagissant par des potentiels à courtes portée attractifs et répulsifs mais elle n'est valable que pour des interactions dont l'amplitude est bien inférieure à $k_B T$.

L'approximation de Percus-Yevick permet d'obtenir une expression analytique du facteur de structure de sphères dures interagissant uniquement par répulsion stérique. Pour ce potentiel, elle reproduit mieux le facteur de structure que l'approximation HNC.

L'approximation HNC est adaptée aux potentiels présentant une portée non nulle.

L'approximation RPA est particulièrement utilisée pour obtenir une expression analytique du facteur de structure. Le potentiel doit être la somme d'une interaction à longue portée et d'une interaction à courte portée pour lequel la fonction de corrélation directe $c_0(r)$ est connue. Cette approximation est bien adaptée par exemple pour une interaction de volume exclu entre sphères dures à laquelle s'ajoute une interaction à plus longue portée. La fonction de corrélation directe de la répulsion stérique $c_0(r)$ est obtenue analytiquement avec

l'approximation de Percus Yevick. La fonction de corrélation directe totale s'exprime alors de la façon suivante,

$$c(r) = c_0(r) - \beta u_l(r)$$

où $u_l(r)$ est le potentiel d'interaction à longue portée. Cette approximation est valable si la concentration ou l'amplitude de l'interaction à longue portée sont suffisamment faibles.

2.1.5.6 Relation entre le facteur de structure et la compressibilité du système

La compressibilité du système est définie par

$$\frac{\chi_T}{\chi_T^{id}} = \lim_{q \rightarrow 0} S(q) \quad (2.32)$$

Dans le cas de colloïdes, χ_T est la compressibilité isothermale osmotique et χ_T^{id} est la compressibilité du gaz parfait.

$$\chi_T^{id} = \frac{1}{\rho k_B T} \quad (2.33)$$

2.1.5.7 Comportement du facteur de structure au voisinage d'un point critique

Au voisinage d'un point critique, le facteur de structure et la compressibilité évoluent selon des lois de puissance universelles.

$$\chi_T \sim \frac{1}{(T - T_c)^\gamma} \quad (2.34)$$

où T_c est la température critique.

A $T = T_c$,

$$S(q) \sim \frac{1}{q^{2-\eta}} \quad (2.35)$$

Dans le cas d'une transition de la classe Ising 3D qui est utilisé pour décrire la transition liquide-gaz

$$\gamma = 1.24 \quad (2.36)$$

et

$$\eta = 0.04 \quad (2.37)$$

A la température critique, le facteur de structure diverge lorsque q tend vers 0.

Lorsqu'on n'est pas trop proche de la température critique et que le vecteur d'onde est très petit devant l'inverse du diamètre apparent des particules, le facteur de structure vaut

$$S(q) = \frac{1}{1 - c_0 + q^2 c_2} \quad (2.38)$$

où $c_0 = 4\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 c(r)$

et $c_2 = \frac{2\pi\rho}{3} \int_0^\infty dr r^4 c(r)$

que l'on reformule de la façon suivante pour faire intervenir la longueur de corrélation ξ .

$$S(q) = \frac{1}{\frac{c_2}{\xi^2} + q^2} \quad (2.39)$$

avec $\xi = \sqrt{\frac{c_2}{1-c_0}}$

La longueur de corrélation est reliée à $S(0)$ et donc à la compressibilité du système.

$$\xi = \sqrt{c_2 S(0)} = \sqrt{c_2 \rho k_B T \chi_T} \quad (2.40)$$

2.2 Traitement de l'intensité diffusée

2.2.1 Gamme en q pertinente

En diffusion des rayons X, la gamme de vecteur d'onde pertinente est inversement proportionnelle aux dimensions de l'objet que l'on cherche à caractériser. L'étude de structures atomiques nécessite de faire de la diffusion aux grands angles (WAXS=Wide Angle X-ray Scattering) alors que le signal utile pour l'étude de systèmes nanométriques se trouve aux petits angles (SAXS=Small Angle X-ray Scattering).

Un spectre typique diffusé par une suspension de nanoparticules est représenté sur la Figure 2.5. Aux plus petits angles ($q < 0.6 \text{\AA}^{-1}$), l'intensité diffusée est uniquement proportionnelle au produit du facteur de forme et du facteur de structure des nanoparticules. Le solvant et les atomes d'or qui composent le cœur des nanoparticules diffusent aux plus grands angles ($1 \text{\AA}^{-1} < q < 2 \text{\AA}^{-1}$ et $q > 2 \text{\AA}^{-1}$ respectivement).

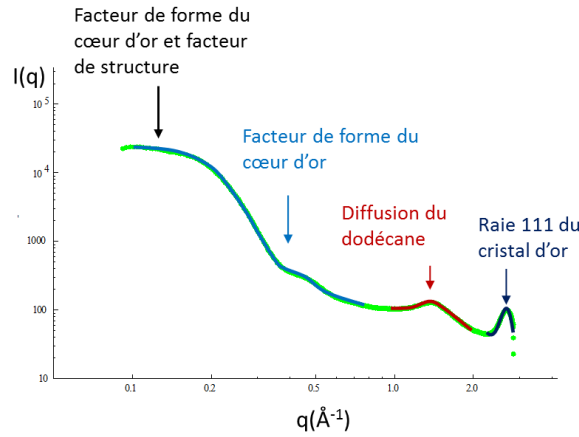


Figure 2.5 : Intensité diffusée par une suspension de nanoparticules d'or dans le dodécane

2.2.2 Intensité absolue

Expérimentalement, l'intensité mesurée I_m dépend du flux incident de photons Φ , de la transmission T de l'échantillon et du bruit du détecteur.

$$I_m(\vec{q}) = \Phi T I(\vec{q}) + \text{bruit}$$

Pour remonter à l'intensité absolue $I(\vec{q})$, il nous faut soustraire le bruit de l'intensité mesurée et la diviser par la transmission de l'échantillon (mesurable avec une photodiode). Le coefficient de proportionnalité résiduel dépendant du flux de photons et d'autres paramètres expérimentaux peut être calculé en utilisant un échantillon de référence, tel que de l'eau pure. En effet, l'intensité absolue est connue pour ce solvant, elle vaut $1.65 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-2}$.

2.2.3 Mesure du facteur de forme d'une suspension de nanoparticule

Nous mesurons le facteur de forme avec une suspension diluée (typiquement 1w%) pour laquelle l'intensité diffusée est uniquement proportionnelle au facteur de forme ($S(q) = 1$).

2.2.4 Mesure du facteur de structure de nanoparticules d'or dispersés dans un solvant

Une fois le facteur de forme mesuré, le facteur de structure est obtenu à un facteur multiplicatif près en divisant l'intensité mesurée par le facteur de forme,

$$S(q) = \alpha \frac{(I_{\text{susp}}(q)/T_{\text{susp}} - I_{\text{solvant}}(q)/T_{\text{solvant}})}{F(q)}$$

où α est un coefficient de proportionnalité qui dépend notamment de la concentration en particules, $I_{susp}(q)$ est l'intensité diffusée par la suspension, $I_{solvant}$ est l'intensité diffusée par le solvant, T_{susp} est la transmission de la suspension, $T_{solvant}$ est la transmission du solvant et $F(q)$ le facteur de forme.

Lorsque q est suffisamment grand (dans notre cas $q > 0.3 \text{ \AA}^{-1}$), $S(q)$ tend vers 1, ce qui nous permet de fixer la valeur de α .

Une représentation typique de l'intensité diffusée par une suspension de nanoparticules 2C12 concentrées dans le dodécane est représentée en noire sur la Figure 2.6. Aux petits vecteurs d'onde, elle est considérablement différente de celle attendue pour des particules indépendantes (courbe rouge). Cela est le signe d'interactions entre les particules.

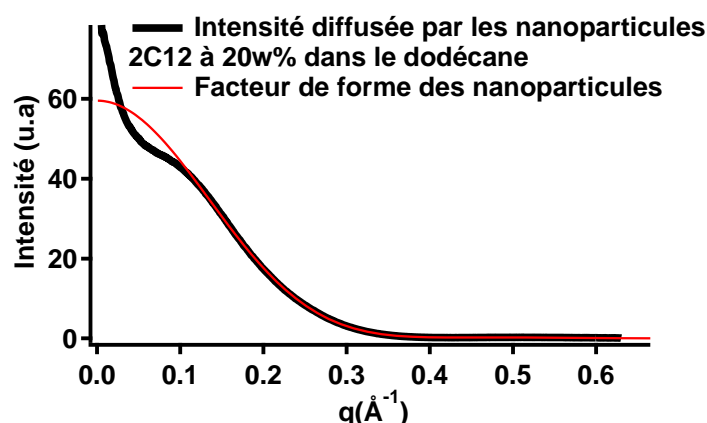


Figure 2.6 : Intensité diffusée par une suspension de nanoparticules contenant 20w% de nanoparticules dans le dodécane (courbe noire) et facteur de forme de ces mêmes nanoparticules (courbe rouge).

2.3 Les montages de diffusion des rayons X

2.3.1 Fonctionnement

Nous avons utilisé deux types de montages de diffusion des rayons X. Les montages de laboratoire et les grands instruments (synchrotrons).

Au laboratoire, les rayons X sont générés par la collision d'un faisceau d'électrons sur une anode. Les atomes de l'anode sont excités durant la collision et émettent un rayonnement. Des monochromateurs optiques permettent de sélectionner la raie la plus intense, à savoir la raie K_α de l'élément qui constitue l'anode.

Deux montages aux LPS (Laboratoire de Physique des Solides) permettent de faire de la diffusion aux petits angles :

- un montage SAXS avec une anode tournante en cuivre
- MOMAC (pôle molybdène pour la matière condensée) avec une anode tournante au molybdène

Des mesures ont également été effectuées avec un montage commercial Nanostar (Bruker) à l'IBBMC (Institut de Biochimie et de Biophysique Moléculaire et Cellulaire, Orsay).

Les appareils de laboratoires nous permettent de faire des tests et mesures préliminaires avant les expériences menées aux synchrotrons.

Sur les synchrotrons, le rayonnement est généré par la circulation à grande vitesse des électrons autour d'un anneau. La puissance du faisceau est environ 1000 fois supérieure au flux de photons que l'on peut obtenir avec des anodes tournantes. Alors que le temps caractéristique pour obtenir de bons spectres est de 1h en laboratoire, il est de l'ordre de la seconde ou de la minute sur les grands instruments. Nos mesures ont été réalisées sur deux lignes, SWING à SOLEIL (Gif sur Yvette) et D2AM à l'ESRF (Grenoble).

2.3.2 Comparaison des montages de diffusion des rayons X utilisés

Dans le tableau ci-dessous sont répertoriées les caractéristiques des différents montages utilisés, ils diffèrent principalement par le flux incident de photons Φ , et leur énergie.

La résolution des montages en q est liée à la taille du faisceau (typiquement 1mm sur MOMAC, 0.2mm sur D2AM au niveau de l'échantillon) et à sa divergence.

Au synchrotron, l'énergie du faisceau et la distance entre l'échantillon et le détecteur sont variables, ce qui permet d'accéder aux gammes en q appropriées pour notre étude.

Tableau 2.5 : Comparaison des montages de diffusion des rayons X. ϕ est le flux de photons, ΔR la taille d'un pixel, E l'énergie du faisceau, λ la longueur d'onde du faisceau, d_f les dimensions du faisceau, $D_{ech-det}$ la distance entre l'échantillon et le détecteur, q_{min} le vecteur d'onde minimale atteint, q_{max} le vecteur d'onde maximal atteint.

Montage	D2AM	SWING	MOMAC	SAXS LPS	NANOSTAR
anode			molybdène	cuivre	cuivre
Φ (photons/s)	10^{11}	10^{12}	10^8	$5 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^7$
ΔR (μm^2)	50*50	50*50	100*100	96*96	68*68
E (keV)	variable (5-25)	variable (5-17)	fixe 17 ($k_\alpha Mo$)	fixe 8 ($k_\alpha Cu$)	fixe 8 ($k_\alpha Cu$)
E (keV) choisie	11	10			
λ (Å)	variable	variable	fixe 0.709	fixe 1.542	fixe 1.542
λ (Å) choisie	1.1	1.2			
d_f (μm^2)	150*125	450*20	1000*1000	800*800	
$D_{ech-det}$ (cm)	variable	variable (50-800)	fixe 75	variable (27 à 130)	fixe 67
$D_{ech-det}$ (cm) choisie	(a) ≈ 50 (b) ≈ 30	≈ 100		(a) 27 (b) 40	

Tableau 2.6 (suite) : Comparaison des montages de diffusion des rayons X. ϕ est le flux de photons, ΔR la taille d'un pixel, E l'énergie du faisceau, λ la longueur d'onde du faisceau,

d_f les dimensions du faisceau, $D_{ech-det}$ la distance entre l'échantillon et le détecteur, q_{min} le vecteur d'onde minimale atteint, q_{max} le vecteur d'onde maximal atteint.

Montage	D2AM	SWING	MOMAC	SAXS LPS	NANOSTAR
Détecteur	Caméra CCD (FOC ROPER Scientific CCD 1340x1300 camera)	Caméra CCD : PCCD170170 (AVIEX)	Image plate intégrée au montage (MAR)	Caméra CCD (ROPER Scientific 521x521) ou image plate à positionner	Détecteur à gaz (VANTEC – 2000, Bruker)
Dimensions du détecteur (cm ²)	6*5	17*17	diamètre : 35cm	5*5	14*14
q_{min} (Å ⁻¹)	(a) 0.025 (b) 0.04	0.015	0.03	(a) 0.05 (b) 0.025	0.015
q_{max} (Å ⁻¹)	(a) 0.5 (b) 0.9	0.6	3.2	(a) 0.5 (b) 0.3	0.5
Objet de l'étude	(a) interactions en phases lamellaires et suspensions et étude des supracristaux (b) supracristaux	interactions en suspension et étude des supracristaux	facteur de forme des nanoparticules et étude des supracristaux	(a) supracristaux (b) interactions en suspensions	(a) supracristaux en émulsion

Il est préférable d'utiliser des photons d'énergie élevée lorsque l'échantillon absorbe fortement, ce qui est le cas de nos échantillons qui contiennent de l'or à forte concentration. En effet l'intensité diffusée est proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon e_{ech} et à sa transmission qui décroît exponentiellement en fonction de l'épaisseur traversée.

$$I(q) \propto e_{ech} T(e_{ech})$$

La contribution de l'or à la transmission des suspensions de nanoparticules décroît exponentiellement avec la concentration massique en or ρ_{Au} et le coefficient d'absorption massique de l'or k_{Au} .

$$I(q) \propto e \exp(-k_{Au} \rho_{Au} e_{ech})$$

Le coefficient d'absorption de l'or dépend de l'énergie du faisceau (Figure 2.7). Avec une anode en molybdène, il est deux fois plus petit qu'avec une source en cuivre (Tableau 2.7), ce qui permet d'augmenter le rapport signal / bruit.

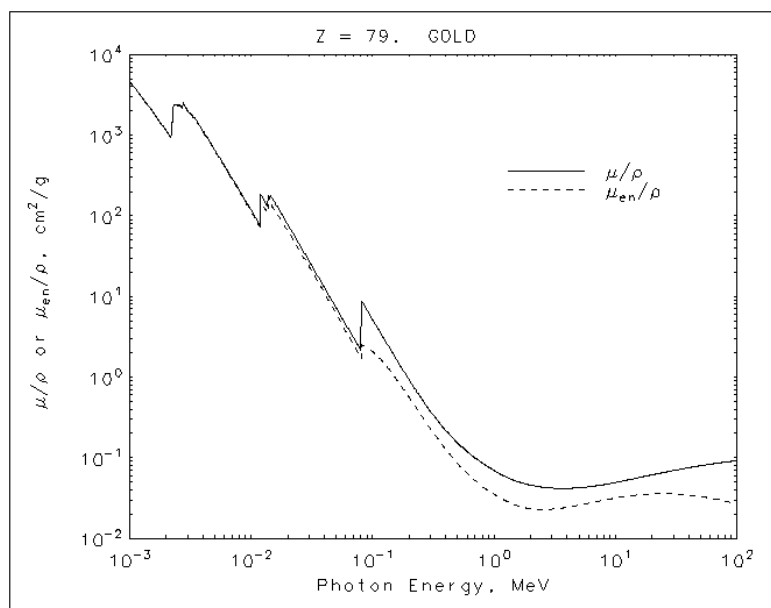


Figure 2.7 : Coefficient d'absorption de l'or en fonction de l'énergie du photon.

Tableau 2.7 : Comparaison des coefficients d'absorption de l'or k_{Au} sur les différents montages, calcul de la transmission de suspensions dans le dodécane contenant 1w% et 10w% de nanoparticules 2C6 et transmission pour une épaisseur d'échantillon de 1.5mm (diamètre des capillaires rayons X).

	MOMAC	SAXS LPS
Source	Molybdène	Cuivre
k_{Au} (cm ² /g)	100	200
Transmission (dodécane pur)	0.94	0.8
Transmission (1w%)	0.84	0.53
Transmission (10w%)	0.29	0.073

Le montage au molybdène nous permet aussi grâce à la large gamme de vecteurs d'onde (entre 0.03 et 3 Å⁻¹) de mesurer le facteur de forme des nanoparticules.

Cependant, pour remonter aux interactions entre nanoparticules en suspension, nous avons besoin de mesurer le signal à plus bas vecteurs d'onde (au moins 0.025 Å⁻¹). Ceci est possible sur le montage SAXS du LPS où nous pouvons faire varier la distance entre l'échantillon et le détecteur. Cependant, pour avoir un meilleur rapport signal/bruit, il est nécessaire de compléter les mesures sur les grands instruments.

Pour mesurer les interactions entre les nanoparticules en phase lamellaire, il faut localiser le faisceau sur des zones où la phase est bien orientée. Cela n'est pas possible avec les montages du laboratoire car le faisceau est plus large que la taille des mono-domaines et l'intensité trop faible. Ces mesures ont été réalisées sur la ligne D2AM à l'ESRF.

2.4 Les montages de diffusion des neutrons

La diffusion des neutrons permet en utilisant des solvants deutérés de pouvoir distinguer la couronne de ligands du solvant, ce qui n'est pas possible avec les rayons X. La diffusion des neutrons demandant des larges volumes d'échantillons n'a été utilisée que dans cet objectif. Les mesures ont été effectuées sur la ligne PACE du LLB (Laboratoire Léon Brillouin) [52] et sur la ligne D33 de l'ILL [53]

2.5 La cryo-microscopie à transmission électronique (cryo-TEM).

La microscopie électronique à transmission permet d'imager des systèmes à l'échelle nanométrique. Le pouvoir de résolution plus grand que celui de microscopes optiques classiques résulte de la longueur d'onde du faisceau d'électrons plus faible que celle de la lumière visible.

Les électrons traversent une couche mince de l'échantillon à analyser et sont collectés sur une plaque phosphorescente ou une caméra CCD. L'image est formée grâce à des lentilles électromagnétiques placées de part et d'autre de l'échantillon.

La microscopie électronique nécessite de travailler sous vide et ne permet donc pas d'observer des systèmes à l'état liquide.

Pour imager des échantillons liquides, il est nécessaire de réaliser de la cryo-microscopie électronique à transmission (cryo-TEM). Cette technique permet d'imager le système congelé.

La préparation des échantillons est une étape clé de cette technique. Une goutte d'échantillon (3 μ L) est déposée sur une grille de microscopie électronique (Quantifoil R2/2, Quantifoil Micro Tools, Jena, Germany) de 3mm de diamètre. La grille en cuivre est recouverte d'un film de carbone. Le film est ionisé pour assurer l'adhérence du liquide hydrophile que l'on cherche à imager.

L'échantillon liquide est ensuite épongé et refroidi avec de l'éthane liquide à -135°C grâce à un « cryo-plongeur » conçu au laboratoire. Le refroidissement doit être rapide pour former de la glace vitreuse et empêcher des réorganisations dans l'échantillon. L'épongeage permet d'obtenir un film mince d'épaisseur comprise entre 50 et 100nm. La grille est stockée dans de l'azote liquide avant d'être étudiée.

Pour observation, l'échantillon est transféré sur un porte échantillon Gatan 626 (Gatan Inc., Warrendale, PA, USA) et analysé à -180°C avec un cryo-TEM JEM 2010 (JEOL, Tokyo, Japon) avec un grossissement de 50 000. Le faisceau est émis à une tension de 200kV. Les images sont collectées par une caméra ultrascan CCD Gatan 4K x 4K avec un défocus de 1 à 1.5 μ m. La dose d'électron est faible pour éviter une dégradation rapide de l'échantillon.

Les échantillons ont été réalisés au LPS par Jéril Dégrouard dans le cadre du réseau METSA (www.METSA.fr) du CNRS (FR3507) et du CEA.

2.6 Diffusion de la lumière statique (DLS)

La diffusion dynamique de lumière permet d'avoir accès au diamètre hydrodynamique d'objets suspendus dans un solvant en mesurant les corrélations de fluctuations de l'intensité diffusée par cette suspension.

La fonction d'autocorrélation $g_1(q, t)$ de l'amplitude diffusée au vecteur d'onde q est directement reliée au coefficient de diffusion D_{dif} des objets dans le solvant, lui-même relié au diamètre hydrodynamique des objets (D_h) via la relation de Stoke-Einstein :

$$D_{dif} = \frac{k_B T}{3\pi\eta_0 D_h}$$

η_0 étant la viscosité du solvant.

$$g_1(q, \tau) = \frac{\langle E(q, t)E^*(q, t + \tau) \rangle_t}{\langle I(q, t) \rangle} = e^{-D_{dif} q^2 \tau}$$

où E est l'amplitude diffusée et $I(q, t) = E(q, t)E^*(q, t)$ est l'intensité diffusée.

2.7 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) nous a permis de mesurer la masse de ligands recouvrant une nanoparticule d'or. La technique consiste à mesurer précisément la masse perdue (la sensibilité de la balance est de 0.1 μ g) au cours de l'évaporation des ligands.

Pour mesurer le taux de ligands à la surface d'une particule, entre 2 et 7 mg de nanoparticules d'or lavées et séchées sont déposées dans un creuset en cuivre puis placées sur la balance de l'analyseur (SDT Q600 V8.3 Build 101). La température augmente de 16°C à 700°C avec une rampe de 10°C/min. Puis l'échantillon est soumis à une isotherme de 700°C pendant 5min. L'évaporation des ligands d'hexanethiol et de dodécane-thiol se situe respectivement aux alentours de 190°C et 250°C. Au cours des mesures l'échantillon est constamment balayé par un flux d'air de 100mL/min

CHAPITRE 3 Interactions entre nanoparticules d'or dans des solvants organiques

La forte polarisabilité des cœurs d'or est à l'origine d'une interaction de van der Waals attractive importante entre les nanoparticules. Les ligands quant à eux se repoussent et induisent une répulsion stérique empêchant ainsi l'agrégation des colloïdes. Le solvant va également moduler les interactions en jouant sur le gonflement de la couche greffée. Nous allons rappeler dans cette partie la définition du potentiel de van der Waals et comment est calculée la constante de Hamaker de l'or dans un solvant. Nous présenterons le modèle d'Alexander de Gennes s'appuyant sur la théorie de Flory-Huggins qui permet d'obtenir une expression analytique du potentiel d'interaction entre des colloïdes greffés de polymères dans un solvant. A partir des facteurs de structure mesurés expérimentalement, nous discuterons sur le rôle joué par le solvant sur les interactions entre nanoparticules d'or greffés de courtes chaînes et mettrons en évidence une interaction attractive originale entre les nanoparticules dans les alcanes.

3.1 Etat de l'art

3.1.1 Potentiel de van der Waals

Le potentiel de van der Waals résulte d'une interaction entre dipôles permanents et/ou dipôles induits. En l'absence de champ électrique, la fluctuation de la répartition des charges d'une particule crée un champ électrique oscillant et conduit à la polarisation des particules environnantes. Il s'ensuit une interaction dipolaire électrique appelée interaction de van der Waals entre les atomes. Entre deux atomes A et B séparés d'une distance r , la portée du potentiel de van der Waals varie en $\frac{1}{r^6}$. Pour des dipôles induits,

$$U_{VdW}(r) = -\frac{\mu_A \mu_B}{r^6} \quad (3.1)$$

où μ_A et μ_B sont les polarisabilités des atomes A et B.

3.1.1.1 Potentiel de van der Waals entre deux matériaux massifs

[54]

- Approche microscopique

L'interaction de van der Waals entre deux matériaux massifs 1 et 2 a été modélisée dans un premier temps par Hamaker en 1937. Il proposa une approche microscopique qui consiste à sommer les interactions de van der Waals entre les atomes de la particule 1 et ceux de la particule 2.

Il en découle que le potentiel de van der Waals peut s'écrire comme le produit d'une constante que l'on appelle la constante de Hamaker, et d'un facteur géométrique H .

$$U_{VdW}(r) = -A_{12} \cdot H \quad (3.2)$$

La constante de Hamaker entre les matériaux 1 et 2 dépend du nombre d'atomes j par unité de volume C_j et de leur polarisabilité μ_j .

$$A_{12} = \pi^2 C_1 C_2 \mu_1 \mu_2 \quad (3.3)$$

Le facteur géométrique H ne dépend que de la forme des particules,

$$H = \iint \frac{dV_1 dV_2}{r^6} \quad (3.4)$$

- **Approche macroscopique**

En 1956, Lifshitz remet en cause l'approche microscopique qui ne prend pas en compte le couplage entre les atomes d'une même particule.

Il propose une approche macroscopique qui consiste à calculer la constante de Hamaker à partir de la constante diélectrique du matériau massif et non plus de la polarisabilité des atomes [55]. Le facteur géométrique reste inchangé. La constante de Hamaker entre un solide 1 et 2 dans un milieu 3 s'écrit

$$A_{132} = \frac{3h}{8\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{x^2}{\frac{[\varepsilon_1(i\omega) + \varepsilon_3(i\omega)][\varepsilon_2(i\omega) + \varepsilon_3(i\omega)]}{[\varepsilon_1(i\omega) - \varepsilon_3(i\omega)][\varepsilon_2(i\omega) - \varepsilon_3(i\omega)]} e^x - 1} dx d\omega \quad (3.5)$$

où h est la constante de Planck.

Dans la plupart des cas, la constante de Hamaker est calculée numériquement à partir de l'expression simplifiée,

$$A_{132} = \frac{3h}{8\pi^2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(i\omega) - \varepsilon_3(i\omega)}{\varepsilon_1(i\omega) + \varepsilon_3(i\omega)} \cdot \frac{\varepsilon_2(i\omega) - \varepsilon_3(i\omega)}{\varepsilon_2(i\omega) + \varepsilon_3(i\omega)} d\omega \quad (3.6)$$

La constante $\varepsilon_j(i\omega)$ est directement reliée aux propriétés optiques du matériau par la formule de Kramers-Kronig.

$$\varepsilon_j(i\omega) = 1 + \frac{4}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi n_j^2(\xi) k_j(\xi)}{\omega^2 + \xi^2} d\xi \quad (3.7)$$

n_j est l'indice de réfraction du matériau j et k_j son coefficient d'absorption.

C'est par la mesure des propriétés optiques des matériaux sur une gamme de longueurs d'onde suffisamment grande que l'on peut calculer numériquement la constante de Hamaker.

Nous allons présenter dans la suite les constantes de Hamaker de l'or et de l'argent obtenues par calcul numérique. Nous incluons les résultats obtenus pour l'argent car l'effet de la taille des particules et de l'équation utilisée n'a été étudié que pour ce matériau mais les constantes de Hamaker des deux matériaux sont très proches.

3.1.1.2 Constante de Hamaker de nanoparticules d'or dans le vide.

- *Constante de Hamaker du matériau massif – calcul numérique*

En 1971, en intégrant les constantes diélectriques mesurées par Cooper et Ehrenreich dans l'équation (3.6), Krupp, Schnabel et Walter [56] ont trouvé pour l'or massif une constante de Hamaker égale à 45.10^{-20}J ($109\text{ k}_\text{B}\text{T}$). C'est une valeur couramment utilisée dans les publications pour modéliser l'interaction de van der Waals entre des nanoparticules d'or dans le vide. C'est cette valeur que nous utiliserons par la suite. Notons que la valeur calculée dépend fortement de la gamme de longueur d'onde sur laquelle les constantes diélectriques sont mesurées. Dans le tableau ci-dessous sont comparées les constantes de Hamaker de l'or A_{Au} obtenues pour deux gammes de longueurs d'onde différentes. On constate qu'une intégration sur un intervalle trop court peut conduire à une erreur de 50% sur la constante de Hamaker finale.

Tableau 3.1 : Constantes de Hamaker de l'or massif dans le vide calculées numériquement à partir de l'équation (3.6) par Cooper et Ehrenreich et Johnson et Christy

Données	$\omega_{\text{max}}(\text{s}^{-1})$	Calculs réalisés par	$A_{Au}(\text{J})$
Cooper et Ehrenreich [57]	$9,11.10^{16}$	Krupp <i>et al.</i> [56]	$A_{1Au,eq6} = 45.10^{-20}$
Johnson et Christy [58]	$9,87.10^{15}$	Parsegian [59]	$A_{2Au,eq6} = 20.10^{-20}$

- *Comparaison des constantes de Hamaker obtenues à partir de l'équation approchée (3.6) et de l'équation exacte (3.5)*

En 2012, Pinchuk [60] a montré que les constantes de Hamaker de l'argent obtenues à partir de l'équation approchée (3.6) et de l'équation exacte (3.5) diffèrent. L'équation (3.6) surestimerait la constante de Hamaker d'un facteur 4.

Tableau 3.2 : Constantes de Hamaker de l'argent massif obtenues à partir de l'équation approchée (3.6) et de l'équation exacte (3.5) par Pinchuk.

Equation	$\omega_{\text{max}}(\text{s}^{-1})$	$A_{Ag}(\text{J})$
3.6	5.10^{16}	$A_{1Ag,eq6} = 40.10^{-20}$
3.5	5.10^{16}	$A_{1Ag,eq5} = 14.10^{-20}$

- *Effet de la dimension réduite des particules*

Pinchuk met également en évidence que la constante de Hamaker de nanoparticules métalliques est plus grande que celle du matériau massif. Cet écart est dû au taux de collision des électrons qui augmente lorsque la taille des particules devient inférieure au libre parcours moyen des électrons. La constante diélectrique des nanoparticules dépend de cette grandeur.

La constante diélectrique de nanoparticules métalliques de rayon R à la fréquence ω peut s'écrire comme la somme de la constante diélectrique du matériau massif et un terme dépendant de la taille réduite des particules.

$$\varepsilon(\omega, R) = \varepsilon(\omega) + \Delta\varepsilon(\omega, R) \quad (3.8)$$

Le second terme est calculé à partir du modèle de Drude qui fait intervenir la fréquence plasma ω_p et le taux de collision des électrons γ . C'est ce dernier, qui dépend de la taille des particules.

$$\Delta\varepsilon(\omega, R) = \varepsilon_{Drude}(\omega, R) - \varepsilon_{Drude}(\omega) \quad (3.9)$$

avec

$$\varepsilon_{Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (3.10)$$

et

$$\varepsilon_{Drude}(\omega, R) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma(R)\omega} \quad (3.11)$$

$$\gamma(R) = \gamma + A \frac{v_F}{R} \quad (3.12)$$

γ est le taux de collision des électrons libres du matériau massif, v_F la vitesse de Fermi des électrons et R le rayon de la nanoparticule.

Pinchuk a étudié la dépendance de la constante de Hamaker de l'argent en fonction de la taille des particules. Il a obtenu les constantes de Hamaker suivantes à partir de l'équation (3.5)

Tableau 3.3 : Constantes de Hamaker de nanoparticules d'argent de rayons 1nm, 100nm et de l'argent massif dans le vide calculées à partir de l'équation (3.5).

Rayon (nm)	1	100	bulk
$A_{11} \cdot 10^{-20}$ J	23.4	15.0	14.1

Des nanoparticules d’argent de 2nm de diamètre auraient une constante de Hamaker environ 1.6 fois plus grande que celle du matériau massif.

Les calculs réalisés à partir de l’équation approchée (3.6) tendraient à surestimer d’un facteur 4 la valeur de la constante de Hamaker (Tableau 3.2), alors que la réduction de la taille des nanoparticules la sous estimerait d’un facteur 2 (Tableau 3.1).

Des études complémentaires seraient nécessaires pour valider les résultats très récents de Pinchuk. Nous allons par la suite utiliser la valeur de la constante de Hamaker calculée par Krupp *et al.* Cette valeur est la plus couramment utilisée dans les publications pour décrire les interactions entre nanoparticules d’or [61], [25], [62].

Nous prendrons par la suite une constante de Hamaker de l’or dans le vide de $109k_B T$.

3.1.1.3 Constante de Hamaker de nanoparticules d’or dans un solvant.

[63]

Lorsque les particules sont dispersées dans un solvant, le potentiel de van der Waals entre les particules est modifié.

Une première approche proposée par Derjaguin et Hamaker et Kussakov en 1937 et 1939, consiste à considérer que le potentiel de van der Waals entre des particules 1 et 2 est écranté par l’interaction de van der Waals entre ces particules et le milieu 3. Cette approche revient à formuler la constante de Hamaker entre les particules 1 et 2 dans le milieu 3 de la façon suivante,

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (3.13)$$

Une expression analytique plus exacte de la constante de Hamaker de deux particules se trouvant dans un milieu homogène a été obtenue par Bargeman et Van Voorst Vader à partir de l’équation approchée (3.6),

$$A_{132} = \frac{(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})}{2,5 \cdot 10^{18} \sqrt{A_{33}} (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})} \ln \left(\frac{1 - 2,5 \cdot 10^{18} \sqrt{A_{22} A_{33}}}{1 - 2,5 \cdot 10^{18} \sqrt{A_{11} A_{33}}} \right) \quad (3.14)$$

Tableau 3.4 : Constantes de Hamaker de l’or massif dans l’eau calculé à partir de l’équation intégrale 3.5 et des expressions analytiques 3.13 et 3.14.

Equation (3.5)	$33,5 \cdot 10^{-20} J$
Equation (3.13)	$21,5 \cdot 10^{-20} J$
Equation (3.14)	$33,0 \cdot 10^{-20} J$

Les valeurs obtenues analytiquement avec l’équation (3.14) conduisent à des erreurs relatives de moins de 5% avec la valeur numérique (équation 3.5) alors que l’expression (3.13) conduit à un écart de l’ordre de 40%.

A partir de l'expression (3.14) nous obtenons les constantes de Hamaker suivantes de l'or dans les différents solvants.

Tableau 3.5 : Constante de Hamaker des solvants et de l'or dans le vide, constante de Hamaker de l'or dans les différents solvants en J et en kT.

Composé	$A_{22} \cdot 10^{-20} J$	$A_{121} \cdot 10^{-20} J$	$A_{121} (kT \text{ à } 25^\circ C)$
hexane	4.32	21.4	80
cyclohexane	4.82	20.4	78
toluène	5.40	19.2	77
heptane			
dodécane	5.84	18.4	75
hexadécane	6.31	17.6	74
or	45		

On constate que la constante de Hamaker de l'or dépend faiblement du milieu organique.

La constante de Hamaker entre nanoparticules dans un solvant organique n'est donc pas clairement établie. Par la suite, nous prendrons la valeur couramment utilisée $A=75kT$.

3.1.1.4 Potentiel de van der Waals entre des colloïdes

Nous avons vu précédemment que le potentiel de van der Waals est le produit de la constante de Hamaker et d'un facteur géométrique. Pour des nanoparticules sphériques ayant un diamètre de cœur D_c , une constante de Hamaker A et qui sont distantes de r , le potentiel de van der Waals s'écrit

$$U_{vdw}(r) = -\frac{A}{12} \left[\frac{D_c^2}{r^2 - D_c^2} + \frac{D_c^2}{r^2} + 2 \ln \left(1 - \frac{D_c^2}{r^2} \right) \right] \quad (3.15)$$

Sans ligands, l'agrégation des nanoparticules est irréversible.

3.1.2 Interaction ligands-ligands en présence de solvant

3.1.2.1 Modèle de sphères dures

Pour empêcher l'agrégation des nanoparticules, on les recouvre d'une couronne de ligands.

Ces derniers se repoussent, ils vont ainsi augmenter la distance d'approche minimale entre les cœurs d'or et réduire l'amplitude du potentiel total lorsque les particules sont en contact.

Le modèle le plus simple pour décrire l'effet de volume exclu entre des nanoparticules est le potentiel de répulsion stérique que l'on notera U_{HS} . On le définit de la façon suivante,

$$U_{HS}(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r > D_{HS} \\ \infty & \text{si } r < D_{HS} \end{cases} \quad (3.16)$$

où D_{HS} correspond à la distance minimale d'approche entre les particules.

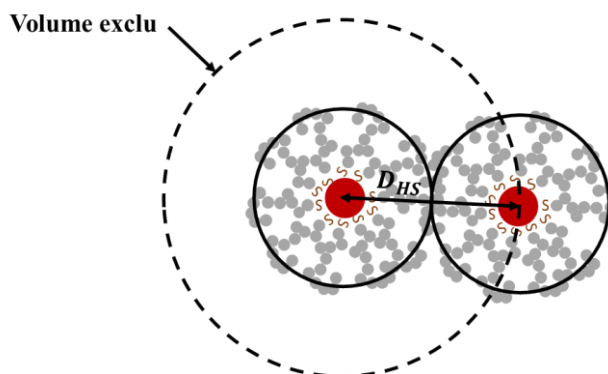


Figure 3.1 : Représentation schématique du volume exclu au centre de masse des nanoparticules. Le volume exclu a pour rayon la distance minimale d'approche entre les nanoparticules D_{HS} .

On peut modifier le potentiel au contact en greffant des chaînes plus ou moins longues et en modifiant la densité de greffage. Plus le volume exclu sera grand, moins le potentiel total sera attractif. Sur la Figure 3.2 nous avons comparé les potentiels des particules 2C6 et 2C12 pour une couronne de ligands dense en surface. Les diamètres de cœur de ces nanoparticules valent respectivement 24 et 22 Å. On diminue la profondeur du potentiel total en greffant sur les nanoparticules des chaînes plus longues. Pour ces deux types de nanoparticules, on peut constater que le potentiel à la distance minimale d'approche est inférieur à l'agitation thermique.

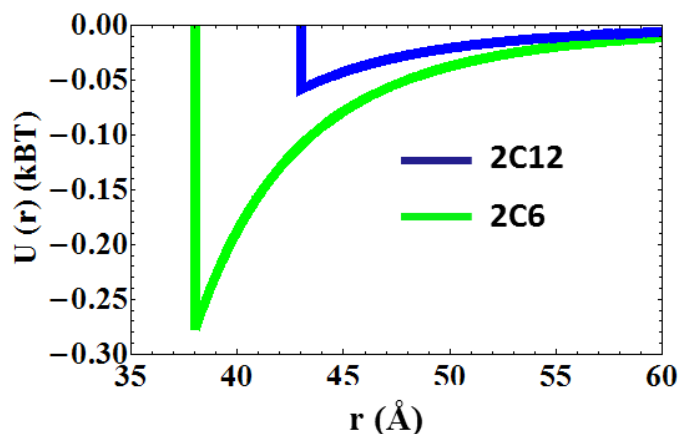


Figure 3.2 : Potentiel de van der Waals + répulsion stérique de nanoparticules 2C6 et 2C12 pour une constante de Hamaker de 75kT, un diamètre de cœur de 2.4nm pour les particules 2C6 et 2.2nm pour les particules 2C12, les distances minimales d'approches sont respectivement égales à 38Å et 43Å

Le potentiel de répulsion stérique ne dépend que de la distance minimale d'approche entre les nanoparticules (D_{HS}). Dans notre système la couronne est certainement déformable et la distance minimale d'approche peut être différente du diamètre apparent de la nanoparticule

isolée mesuré par diffusion des neutrons (D_{app}). D_{HS} sera inférieur à D_{app} si les ligands s'interpénètrent ou se compriment lorsque les nanoparticules sont en contact (Figure 3.3).

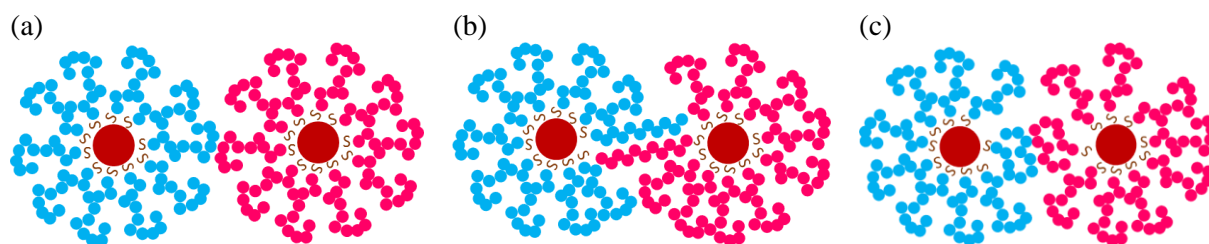


Figure 3.3 : Représentation schématisée de trois configurations de ligands possibles au contact : couronne dense (a), ligands totalement étirés et interpénétrés (b) et ligands comprimés (c).

Le potentiel au contact dépend fortement de la configuration des ligands. Si les ligands des nanoparticules 2C6 s'interpénètrent totalement, la profondeur du potentiel est amplifiée d'un facteur 4 par rapport au cas où les chaînes sont denses (Tableau 3.7).

Tableau 3.6 : Distance bord à bord entre les nanoparticules pour trois configurations des chaînes. L'épaisseur de la couronne dense correspond à une densité de greffage de 5.6 ligands/nm² pour les nanoparticules 2C6 et 6.3 ligands par nm² pour les particules 2C12

Nanoparticules	couronne dense	ligands étirés totalement interpénétrés
2C6	14Å	8Å
2C12	21Å	16Å

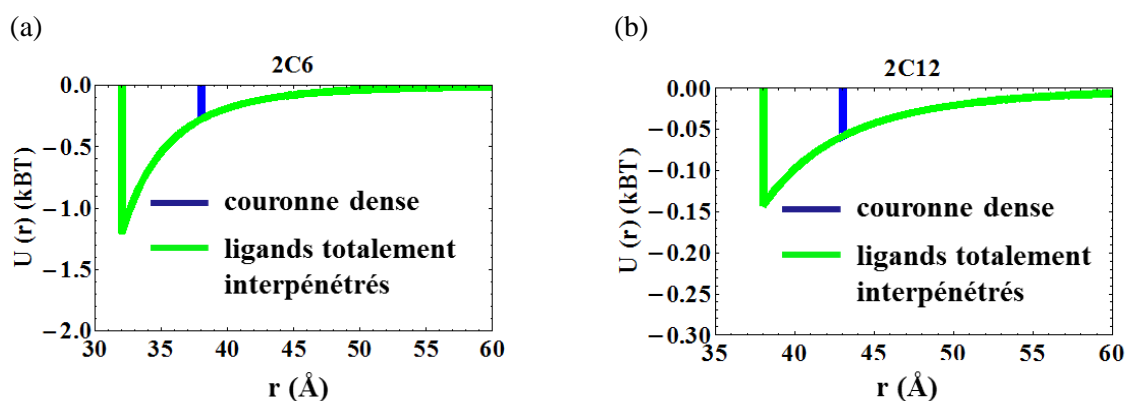


Figure 3.4 : Potentiel de van der Waals + répulsion stérique entre des nanoparticules 2C6 ($D_c = 24$ Å) et entre des nanoparticules 2C12 ($D_c = 22$ Å) pour des ligands denses ou totalement interpénétrés.

Tableau 3.7 : Potentiel de van der Waals (kT) des nanoparticules 2C6 ($D_c = 24\text{\AA}$) et ($D_c = 22\text{\AA}$) à la distance d'approche en fonction de la configuration des ligands (couronne dense ou ligands totalement interpénétrés).

Nanoparticules	Couronne dense	Ligands totalement interpénétrés
2C6	-0.28	-1.22
2C12	-0.06	-0.14

La configuration des chaînes va dépendre principalement de la qualité du solvant. Par analogie avec les polymères, on s'attend à ce qu'en mauvais solvant les nanoparticules réduisent leur surface de contact avec le solvant en s'interpénétrant et/ou en se comprimant. Toutefois, quelle que soit la configuration des ligands, les nanoparticules 2C12 seront beaucoup moins sensibles au potentiel de van der Waals que les particules 2C6.

3.1.2.2 Répulsion entre sphères molles et prise en compte de la qualité du solvant – Modèle d'Alexander de Gennes

- **Estimation de la qualité d'un solvant – Paramètre de solubilité**

[64]

Un moyen d'estimer la qualité d'un solvant est de comparer les paramètres de solubilité de Hansen des deux molécules que l'on souhaite mélanger. La cohésion entre deux molécules de même nature ou de natures différentes est assurée par les forces de van der Waals et les liaisons hydrogènes. Les paramètres de solubilité ont été déterminés empiriquement pour quantifier ces énergies. Comparer les paramètres de solubilité de deux molécules différentes revient à estimer le coût énergétique de mélange entre ces molécules. Si les paramètres de solubilité sont proches on s'attendra à un mélange favorable entre les molécules. Les ligands sont en bon solvant si les interactions entre les ligands sont similaires aux interactions entre les molécules de solvant.

L'énergie de van der Waals d'un liquide peut se décomposer en trois termes, l'énergie entre dipôles induits E_d , l'énergie entre dipôles permanents E_p et l'énergie entre les liaisons hydrogènes E_h .

$$E = E_d + E_p + E_h \quad (3.17)$$

Le paramètre de solubilité δ est égal à $\sqrt{\frac{E}{V}}$. Il s'exprime en $\text{Pa}^{1/2}$.

Hansen a introduit trois composantes δ_d , δ_p et δ_h qui rendent compte des trois interactions dipolaires entre les molécules, le paramètre de solubilité de Hansen s'exprime de la façon suivante

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (3.18)$$

Les paramètres de solubilité sont utilisés dans la physique des polymères pour calculer les affinités entre un polymère et un solvant. La qualité du solvant est quantifiée par le paramètre de Flory χ qui dépend de l'écart entre les paramètres de solubilité du solvant δ_{sol} et du polymère δ_{pol} , du volume exclu à un monomère V_{ex} , de la constante des gaz parfaits R et de la température T .

$$\chi = \frac{V_{ex}}{k_B T} \left[(\delta_{sol,d} - \delta_{pol,d})^2 + 0.25 * (\delta_{sol,p} - \delta_{pol,p})^2 + 0.25 * (\delta_{sol,h} - \delta_{pol,h})^2 \right] \quad (3.19)$$

Deux composés se mélangent bien, si les trois composantes de leur paramètre de solubilité sont proches.

Si $\chi > 0,5$ les polymères se trouvent en mauvais solvant, dans le cas contraire ils se trouvent en bon solvant.

Le paramètre de Flory a été défini pour des polymères. Ce paramètre est proportionnel au volume exclu à un monomère. Ce dernier dépend du mélange considéré. Dans le cas d'une solution de polymères dans un solvant, le volume exclu est celui du solvant. Par contre, dans le cas d'un mélange de deux types de polymères, il s'agit de la taille d'un monomère. Dans notre système, les ligands et les alcanes sont de même nature chimique et font environ la même taille. Il nous semble plus judicieux de prendre comme volume exclu le volume d'un groupe $-CH_2$ plutôt que le volume de l'ensemble de la chaîne. Les molécules de cyclohexane et de toluène étant cycliques et plus petites que les alcanes, nous prendrons le volume de la molécule.

Pour savoir si les nanoparticules se trouvent en bon solvant nous allons comparer le paramètre de Flory du solvant δ_{sol} et de la chaîne en contact avec le solvant δ_{lig} (ce sera l'hexane pour les particules 2C6 et le dodécane pour les particules 2C12), le groupe thiol étant greffé à l'or, on suppose qu'il n'interagit pas avec les molécules de solvant (Tableau 3.10).

Tableau 3.8 : Paramètres de solubilité des chaînes des ligands en contact avec le solvant.

Chaîne de ligand	$\delta_{lig,d}$ (MPa ^{1/2})	$\delta_{lig,p}$ (MPa ^{1/2})	$\delta_{lig,h}$ (MPa ^{1/2})
hexane	14.9	0	0
dodécane	16	0	0

Tableau 3.9 : Paramètres de solubilité des solvants.

Solvant	$\delta_{sol,d}$ (MPa ^{1/2})	$\delta_{sol,p}$ (MPa ^{1/2})	$\delta_{sol,h}$ (MPa ^{1/2})
toluène	18	1.4	2
cyclohexane	16.8	0	0
heptane	15.3	0	0
dodécane	16	0	0
hexadécane	16.4	0	0

Tableau 3.10 : Volume des molécules de solvant et paramètre de Flory des chaînes de ligands dans les différents solvants.

Solvant	$V_{ex} (.10^{-30} \text{ m}^3)$	χ_{2C12}	χ_{2C6}
toluène	176	0.24	0.48
cyclohexane	180	0.03	0.16
heptane	29.6 [32]	0.004	0.001
dodécane	29.6 [32]	0	0.009
hexadécane	29.6 [32]	0.001	0.016

Quel que soit le solvant utilisé, le paramètre de Flory est inférieur à 0.5, les nanoparticules se trouvent donc en bon solvant. Expérimentalement, nous remarquons effectivement que les nanoparticules se dispersent bien dans tous ces solvants. Le paramètre de Flory est proche de 0 dans les alcanes. Ce seraient les meilleurs solvants pour les nanoparticules. Le toluène est le moins bon des solvants. Il se différencie des autres molécules par son asymétrie à l'origine d'un moment dipolaire permanent. Le cyclohexane serait bien meilleur solvant que le toluène mais moins bon que les alcanes.

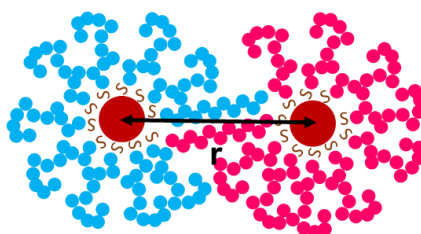
- **Modélisation des interactions entre les nanoparticules dans un solvant.**

Napper a modélisé les interactions entre des colloïdes greffés de polymères dans un solvant. Il s'est basé sur la théorie de mouillage d'un polymère greffé par un solvant développée par Alexander et de Gennes.

Dans ce modèle, on distingue trois régimes. Dans le premier régime les ligands s'interpénètrent sans se déformer. Dans le second, la couronne étant souple, les ligands se compriment si l'attraction entre les particules est plus forte que la répulsion élastique. L'interpénétration et la compression des chaînes sont favorisées si les nanoparticules se trouvent en mauvais solvant.

On note L_n , la longueur des ligands étirées et e l'épaisseur de la couronne dense.

1^{er} régime : les ligands s'interpénètrent $D_c + L_n < r < D_c + 2e$



$$U_{mix,1}(r) = \frac{\pi D_c}{2V_{ex}} \phi_{av}^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) [r - (D_c + 2e)]^2 \quad (3.20)$$

V_{ex} est le volume exclu aux ligands, il sera égal aux volumes des molécules de solvant dans le cas où les nanoparticules sont dispersées dans le toluène ou le cyclohexane et à celui des monomères dans le cas où elles sont dispersées dans les alcanes.

ϕ_{av} est la fraction volumique moyenne de ligands dans la couronne qu'ils occupent, elle dépend de la densité de greffage.

$$\Phi_{av} = \frac{N_{lig} v_n}{V_{couronne}} \quad (3.21)$$

$V_{couronne}$ est le volume de la couronne lorsque les nanoparticules sont isolées.

$$V_{couronne} = \frac{4}{3}\pi(R_c + e)^3 - \frac{4}{3}\pi R_c^3 \quad (3.22)$$

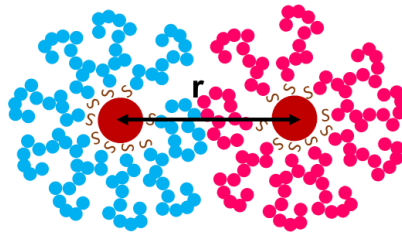
Le volume de la chaîne greffée en contact avec le solvant est calculée à partir de l'expression d'Israelachvili [32],

$$v_n = \frac{27.4}{2} + 26.9 * n \quad (3.23)$$

Tableau 3.11 : Rayon de cœur R_c , épaisseur de la couronne e , nombre de ligands recouvrant la nanoparticule N_{lig} , volume de la couronne $V_{couronne}$ et fraction volumique moyenne de ligands dans la couronne Φ_{av} .

Nanoparticules	R_c (Å)	e (Å)	N_{lig}	v_n (Å ³)	$V_{couronne}$ (Å ³)	ϕ_{av}
2C6	12	6.8	102	175	20595	0.749
2C12	11	10.6	96	337	36638	0.763
5C12	25	10.6	382	337	123540	1.0

2nd régime : les ligands se compriment $D_c < r < D_c + L_n$



$$U_{mix,2}(r) = \frac{\pi D_c}{V_{sol}} \phi_{av}^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) L^2 \left[3 \ln \left(\frac{L_n}{r - D_c} \right) + 2 \left(\frac{r - D_c}{L_n} \right) - \frac{3}{2} \right] \quad (3.24)$$

Dans le 2nd régime, les ligands se compriment, il faut donc ajouter un terme de répulsion élastique.

$$U_{elastique}(r) = \pi \nu D_c \left[(r - D_c) \left(\ln \left(\frac{L_n}{r - D_c} \right) - 1 \right) + L_n \right] \quad (3.25)$$

ν est le nombre de ligands par unité de surface.

$U_{mix,1}$ et $U_{mix,2}$ dépendent du facteur $(0.5 - \chi)$. En bon solvant $\chi < 0.5$, les nanoparticules vont se repousser alors qu'un mauvais solvant va favoriser le mélange des ligands et donc l'interpénétration voir la compression des chaînes.

Le potentiel total entre les nanoparticules s'écrit dans ce cas

$$U_{tot}(r) = U_{vdW}(r) + U_{mix,1}(r) + U_{mix,2}(r) + U_{elastique}(r) \quad (3.26)$$

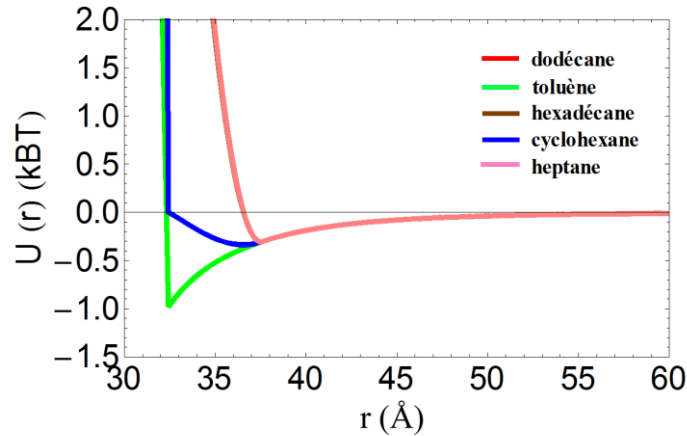


Figure 3.5 : Potentiel d'interaction total entre les nanoparticules 2C6 dans différents solvants. $D_c = 2.4\text{nm}$, $e = 0.7\text{nm}$, $L_6 = 0.8\text{nm}$ et $\phi_{av} = 0.749$. Les courbes se superposent dans les alcanes.

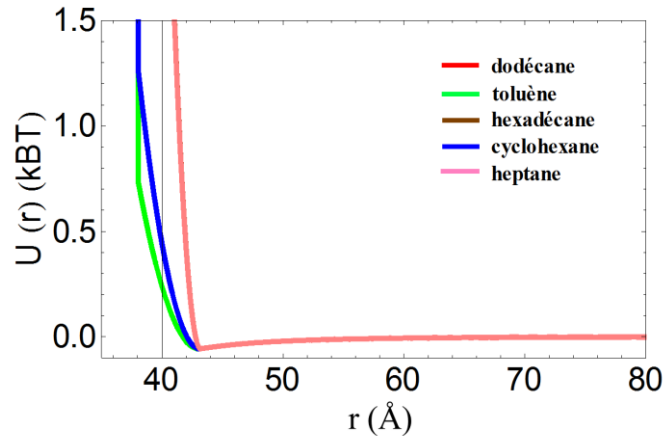


Figure 3.6 : Potentiel d'interaction total entre les nanoparticules 2C12 dans différents solvants. $D_c = 2.4\text{nm}$, $e = 1.1\text{nm}$, $L_{12} = 1.6\text{nm}$ et $\phi_{av} = 0.763$. Les courbes se superposent dans les alcanes.

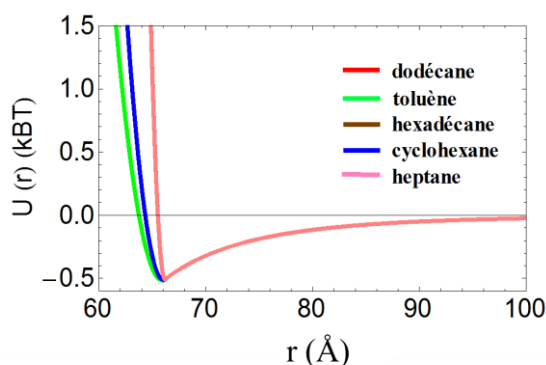


Figure 3.7 : *Potentiel d'interaction total entre les nanoparticules 5C12 dans différents solvants. $D_c = 5.0\text{nm}$, $e = 1.1\text{nm}$, $L_{12} = 1.6\text{nm}$ et $\phi_{av} = 1$. Les courbes se superposent dans les alcanes.*

D'après ce modèle, les nanoparticules 2C6 seraient plus sensibles au solvant que les nanoparticules 2C12 et 5C12. Le modèle de sphères dures serait plus adapté aux nanoparticules 2C12 qu'aux nanoparticules 2C6 et 5C12 pour lesquelles on observe un puits attractif qui reste toutefois inférieur à $k_B T$.

Bien que l'expression d'Alexander de Gennes ne soit pas tout à fait adaptée à notre système car les molécules de solvant ont la même taille que les ligands ou sont plus grands, elle est analytique et nous permet d'avoir une première idée de l'affinité entre les ligands et le solvant. Le modèle le plus simple pour prendre en compte la répulsion des ligands est un modèle de type sphères dures. Les courbes des Fig. 3.5 à 3.7 permettent une première estimation du diamètre à prendre dans un modèle de répulsion de type sphères dures. La pertinence d'un tel modèle qui a le mérite d'être simple et de conduire à des facteurs de structure calculables. Ils seront comparés par la suite aux facteurs de structure déterminés expérimentalement.

3.2 Résultats

3.2.1 Composition des échantillons et paramètres variables

Les interactions entre nanoparticules ont été mesurées par diffusion des rayons X aux petits angles. Les mesures ont été réalisées sur les lignes D2AM à l'ESRF et SWING à SOLEIL.

Nous avons dispersé les nanoparticules à 10, 20 et 30w% dans le dodécane et aux mêmes concentrations molaires dans les autres solvants (les concentrations équivalentes aux fractions massiques énoncées précédemment sont répertoriées dans le Tableau 3.12). Nous indiquerons par la suite la fraction massique des nanoparticules dans le dodécane. Les interactions ont été mesurées à trois températures, 25, 45 et 65°C.

Plusieurs lots de nanoparticules ont servi à la préparation des suspensions. La taille et la polydispersité varient légèrement d'un batch à l'autre.

Tableau 3.12 : Concentrations correspondants aux fractions massiques de 0.10, 0.20 et 0.30 dans le dodécane

φ_w dans le dodécane	$C(\text{mol/m}^3)$ 2C6	$C(\text{mol/m}^3)$ 2C12	$C(\text{mol/m}^3)$ 5C12
0.10	0.00085	0.0010	0.00013
0.20	0.0019	0.0021	0.00028
0.30	0.0032	0.0036	0.00048

3.2.2 Incertitudes sur les facteurs de structure

L'intensité diffusée par une suspension concentrée est le produit du facteur de forme des cœurs d'or et du facteur de structure. On mesure le facteur de forme à partir d'une suspension diluée. Le facteur de structure s'obtient en divisant l'intensité totale à laquelle on a préalablement soustrait le bruit de fond par le facteur de forme. Il faut ensuite multiplier le rapport par une constante de sorte que pour toute valeur de q très grande devant $1/R_{HS}$ le facteur de structure vaille 1. Les incertitudes sur le facteur multiplicatif et la soustraction du fond conduisent à des erreurs de l'ordre de 5% sur le facteur de structure.

3.2.3 Mesure des facteurs de structure

3.2.3.1 Nanoparticules 2C12

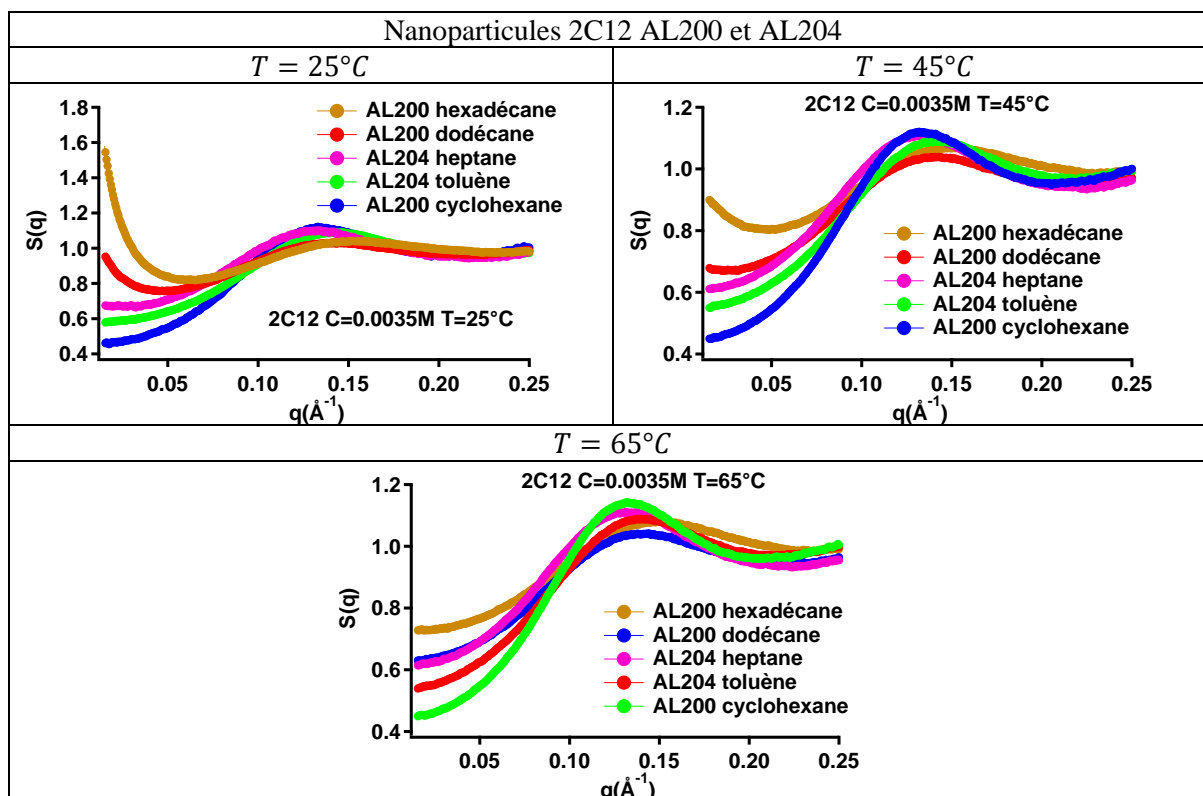


Figure 3.8 : Facteurs de structures des nanoparticules 2C12 dispersées à 30w% dans différents solvants mesurés à trois températures différentes (25, 45 et 65°C)

Aux trois concentrations étudiées nous avons observé des différences significatives entre les facteurs de structure dans les différents solvants à température ambiante (Figure 3.8). Alors que les facteurs de structures sont similaires dans le cyclohexane et le toluène, on remarque une forte remontée aux petits angles dans les alcanes et elle est d'autant plus intense que l'alcane est long.

Lorsque nous montons légèrement en température et passons de 25 à 45°C puis de 45 à 65°C, nous observons une retombée brusque du facteur de structure dans les alcanes. La température tend à diminuer les fluctuations de concentration.

L'élévation de la température ne conduit à aucune modification du facteur de structure dans le cyclohexane et le toluène.

Les facteurs de structure dans le toluène et le cyclohexane ne présentent pas de forte remontée aux petits angles. Dans les alcanes, on constate une remontée du facteur de structure aux petits angles dont l'amplitude dépend de la température.

3.2.3.2 Nanoparticules 2C6 et 5C12

Aux concentrations étudiées les nanoparticules 2C6 forment des supracristaux dans l'hexadécane. Les facteurs de structure obtenus dans ce solvant ne seront pas représentés pour ces nanoparticules.

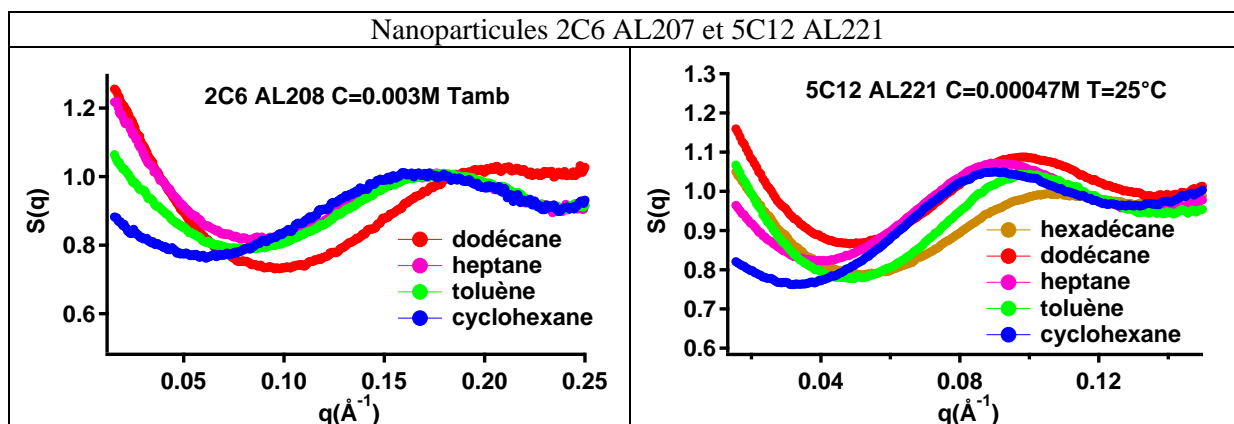


Figure 3.9 : Facteurs de structure des nanoparticules 2C6 et 5C12 dispersées à 30w% dans différents solvants mesurés à température ambiante.

A température ambiante, les facteurs de structure des nanoparticules dans le toluène, l'heptane, le dodécane et l'hexadécane se démarquent fortement de celui obtenu dans le cyclohexane. L'attraction entre les nanoparticules 2C6 est comme pour les nanoparticules 2C12 beaucoup plus forte dans les alcanes.

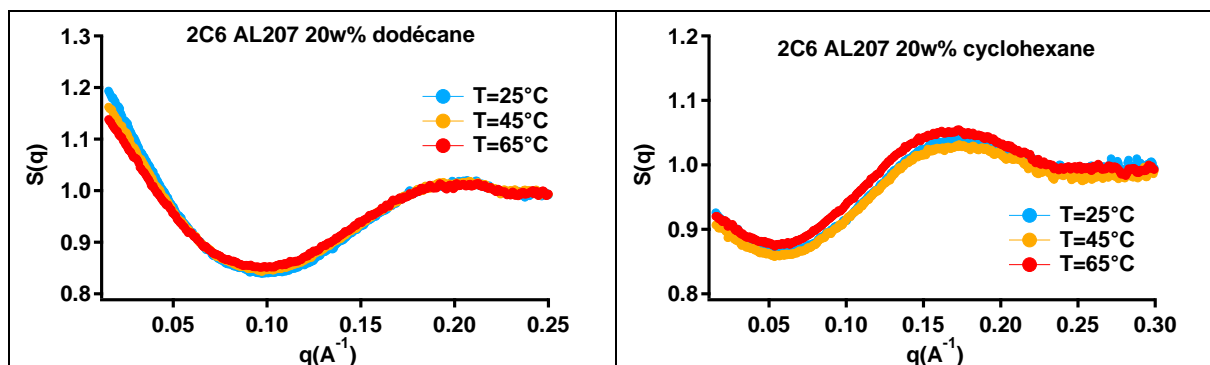


Figure 3.10 : Facteurs de structure des nanoparticules 2C6 AL207 dispersées à 20w% dans le dodécane et le cyclohexane mesurés à différentes température.

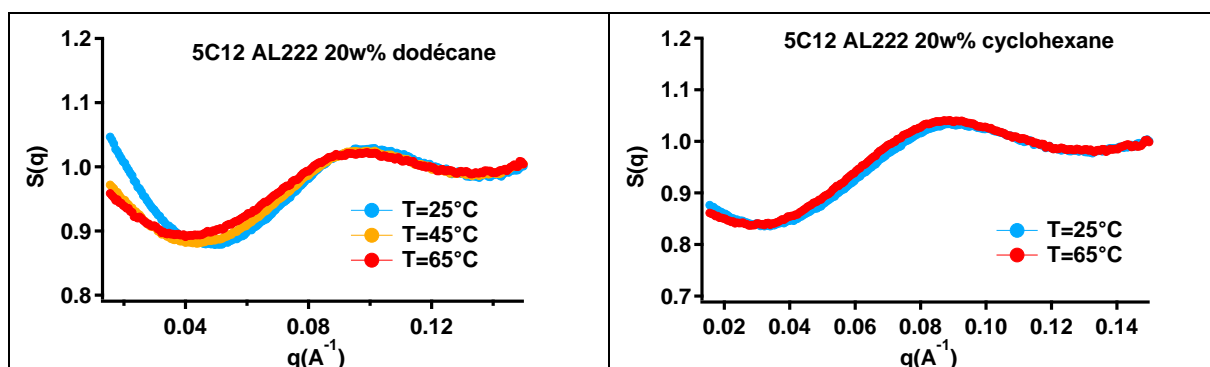


Figure 3.11 : Facteurs de structure des nanoparticules 5C12 AL222 dispersées à 20w% dans le dodécane et le cyclohexane mesurés à différentes température.

Contrairement à ce qui était observé pour les nanoparticules 2C12, les facteurs de structure des nanoparticules 2C6 et 5C12 varient très peu avec la température quel que soit le solvant dans lequel elles sont dispersées. (Figure 3.10 et Figure 3.11).

Alors que les interactions attractives entre les particules 2C12 sont fortes à 25°C, il semblerait qu'à 65°C l'entropie des nanoparticules vienne dominer l'attraction et empêche la formation d'amas de particules. Dans le cas des particules 2C6 et 5C12, l'attraction de van der Waals n'est pas négligeable et masque les effets entropiques.

3.3 Lien entre le facteur de structure et les interactions

Les facteurs de structure contiennent les informations sur les interactions entre les nanoparticules.

Nous avons cherché si des modèles existant faisant intervenir un potentiel attractif à courte portée peuvent modéliser les remontées du facteur de structure que nous observons dans certains solvants.

Un terme de fluctuation de concentration peut également permettre de décrire des remontées aux petits angles. Il est particulièrement adapté pour décrire les fluctuations de concentration au voisinage d'un point critique. Ayant observé un effet de la température sur le facteur de

structure des nanoparticules 2C12 dispersées dans les alcanes, il se peut que l'on soit au voisinage d'une transition de phase.

Nous allons dans la partie suivante définir les différents modèles que nous avons testés pour décrire les interactions entre les particules.

3.3.1 Facteur de structure pour un modèle de sphères dures (S_{HS})

Le facteur de structure de sphères dures rend compte de la répulsion stérique entre les nanoparticules. Il dépend de deux paramètres, la distance minimale d'approche entre les particules et leur concentration.

On modélise donc l'interaction répulsive entre les particules par des interactions de type sphères dures avec un diamètre qui sera noté dans ce chapitre D_{HS} . La densité moyenne de particules située à une distance r l'une de l'autre, $\rho g(r)$, est maximale pour $r \sim D_{HS}$ car les corrélations entre particules sont principalement dues aux interactions directes entre premiers voisins. Pour $r < D_{HS}$, $g(r)$ est nul car les nanoparticules ne peuvent pas s'interpénétrer. Les oscillations aux ordres supérieurs correspondent aux interactions avec les seconds voisins, leur amplitude est moins forte. Lorsque r devient grand devant la longueur de corrélation entre particules, $g(r)$ tend vers 1 et la densité moyenne de particules situées à une distance r est proche de la densité moyenne de particules dans le système de volume V .

L'amplitude des oscillations augmente avec la concentration en particules. Dans le cas d'un système dilué, les particules ne se voient pas et s'entrechoquent très rarement, $g(r)$ est donc égale à 1.

Le facteur de structure est la transformée de Fourier de la fonction de distribution de pair. La position de la première oscillation que l'on appelle pic de corrélation est reliée à la distance minimale d'approche entre les nanoparticules. Elle est de l'ordre de $1/D_{HS}$. Plus la distance d'approche entre les particules est grande, plus la position de ce pic est décalée vers les petits angles (Figure 3.12).

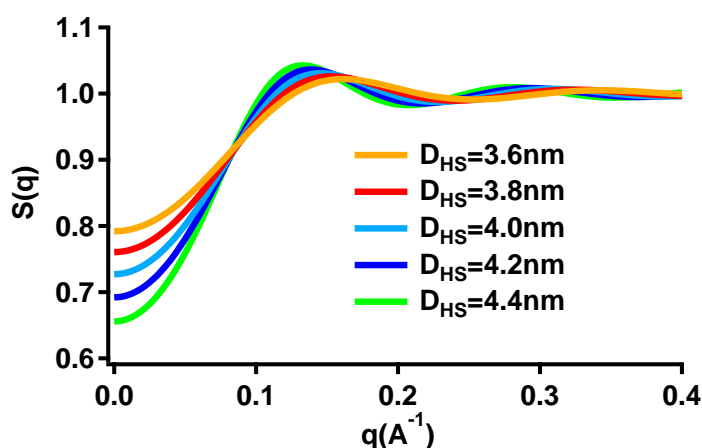


Figure 3.12 : Facteurs de structure résultant de la répulsion stérique entre sphères dures des distances minimales d'approche de 3.6, 3.8, 4.0, 4.2 et 4.4nm $C = 0.002M$ calculés à partir de la relation de fermeture HNC.

L’amplitude des oscillations est quant à elle proportionnelle à la concentration des particules en suspension. On peut améliorer la résolution de mesure de la distance minimale d’approche en augmentant la concentration en particules.

Le facteur de structure de sphères dures est couramment modélisé par l’approximation de Percus-Yevick, mieux adaptée que l’approximation Hypernetted-chains (HNC). Pour de faibles fractions volumiques, les approximations de Percus-Yevick et HNC sont équivalentes. L’écart relatif entre les facteurs de structure calculés à partir des deux approximations est inférieur à 2% pour des fractions volumiques inférieures à 0.1. L’écart devient supérieur à 5% entre les deux méthodes de calcul à partir d’une fraction volumique égale à 0.2 (Figure 3.13). L’écart entre les deux facteurs de structure diverge en augmentant la concentration en colloïdes. Il a été montré que l’équation d’état de la pression du viriel obtenu à partir de l’approximation de Percus-Yevick concorde bien avec le calcul numérique, alors que l’approximation HNC s’écarte significativement de la courbe théorique à partir de fractions volumiques supérieures à 0.25 [65].

Le facteur de structure de Percus-Yevick modélise bien le comportement de sphères dures pour des fractions volumiques inférieures à 0.49. Au-delà, on ne se trouve plus dans le régime fluide.

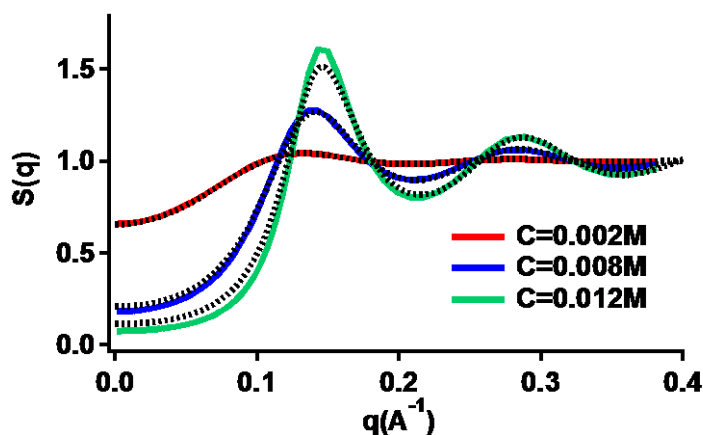


Figure 3.13 : Facteurs de structure de sphères dures de diamètre 4.4nm calculés à partir de l’approximation de Percus Yevick (traits pleins) et HNC (traits pointillés) à trois concentrations différentes dans un solvant 0.002M, 0.008M et 0.012M.

Tableau 3.13 : Fractions volumiques correspondant aux concentrations 0.002M, 0.008M et 0.012M pour des sphères dures de diamètre 4.4 n.

$C(M)$	φ_v
0.002	0.053
0.008	0.218
0.012	0.326

3.3.2 Facteur de structure de sphères dures avec une interaction de van der Waals (S_{vdW+HS})

Le facteur de structure résultant de la somme du potentiel de van der Waals et de la répulsion stérique est calculé numériquement à partir de l'approximation Hypernetted-chains (HNC). Les interactions dépendent de 4 paramètres, la constante de Hamaker des particules, le diamètre de sphères dures (distance minimale entre les particules), le diamètre de cœur et le nombre de particules par unité de volume.

La température, la constante de Hamaker et la concentration en nanoparticules sont connues. Le diamètre de cœur est mesuré par diffusion des rayons X sur une suspension diluée de nanoparticules. Le diamètre de sphère dure qui correspond à la distance minimale d'approche est la seule inconnue. Cette distance dépend des interactions entre ligands de particules différentes et nous nous attendons à ce que la distance d'approche entre les nanoparticules soit fonction de la qualité du solvant. Dans ce chapitre, cette distance est appelée D_{HS} . Nous avons déjà introduit un diamètre apparent déduit des mesures de diffusion des neutrons qui lui était indépendant du solvant pour les particules de diamètre de cœur proche de 2nm :

- $D_{app6} = D_c + 2 * 6.8\text{\AA}$ pour les particules en C6 ($D_{app6} = 37.6\text{\AA}$ pour $D_c = 24\text{\AA}$)
- $D_{app12} = D_c + 2 * 10.6\text{\AA}$ pour les particules en C12 ($D_{app12} = 43.2\text{\AA}$ pour $D_c = 22\text{\AA}$)

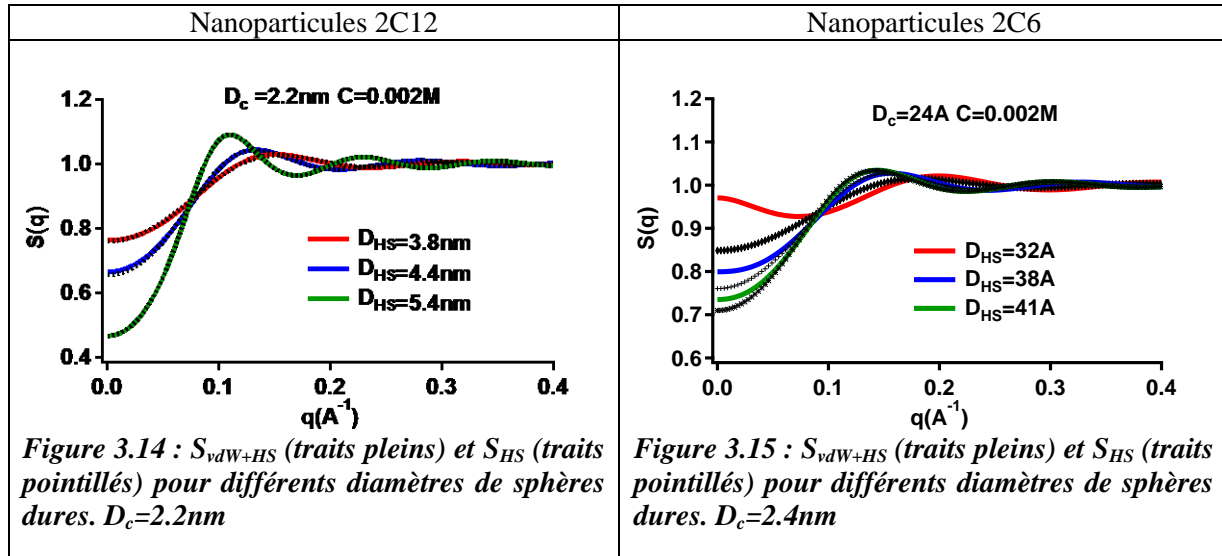
Les diamètres de sphères dures déduits de la mesure du facteur de structure seront bien sûr proches de ces valeurs mais pas identiques. En effet, un changement de configuration des ligands, voire une interpénétration des ligands quand les particules sont au contact est tout à fait envisageable.

Dans la partie 5.2.1, nous avons vu que la profondeur du potentiel ressenti par les nanoparticules dépend de la configuration des ligands. On peut déterminer les distances minimales et maximales au contact ($D_{HS,min}$ et $D_{HS,max}$). Elles correspondent à la distance entre les nanoparticules lorsque les ligands sont totalement interpénétrés ou forment une couronne dense. Dans ce cas, on retrouve les valeurs déterminées pour des particules individuelles par diffusion des neutrons.

Tableau 3.14 : Distances minimales d'approche des nanoparticules 2C6 et 2C12

Nanoparticules	D_c (nm)	$D_{HS,min}$ (nm)	D_{app} (neutrons) (nm)
2C6	2.4	3.2	3.8
2C12	2.2	3.8	4.3

Pour évaluer la contribution du potentiel de van der Waals au facteur de structure, nous avons comparé le facteur de structure qui tient compte du potentiel de van der Waals et de la répulsion stérique et le facteur de structure de sphères dures. Nous avons fixé le diamètre de sphère dure et la concentration.



Le potentiel de van der Waals des nanoparticules 2C12 au contact est faible devant l'agitation thermique quelle que soit la configuration des ligands.

L'écart relatif maximal entre S_{vdW+HS} et S_{HS} est de 1% pour les nanoparticules 2C12 (Figure 3.14), il est inférieur à l'incertitude sur le facteur de structure expérimental. On peut donc négliger l'interaction de van der Waals entre les nanoparticules 2C12. On s'attend à ce que leur facteur de structure soit modélisable par S_{HS} .

Pour les particules 2C6, en-dessous d'une distance entre nanoparticules de 38 Å, l'écart relatif entre les facteurs de structure S_{vdW+HS} et S_{HS} devient supérieur à 5% (Figure 3.15). On ne peut pas négliger le potentiel de van der Waals.

3.3.3 Sphères dures avec des interactions attractives

Pour modéliser les interactions attractives qui s'ajoutent au potentiel de van der Waals dans certains solvants, nous avons testé deux potentiels, le potentiel de Yukawa et le potentiel de sphères collantes.

3.3.3.1 Potentiel de Yukawa

Le potentiel de Yukawa est un potentiel d'interaction généralement utilisé pour décrire les interactions électrostatiques répulsives entre des colloïdes.

$$U_{Yukawa}(r) = -U_0 \frac{D_{HS}}{r} \exp(-\kappa(r - D_{HS})) \text{ pour } r > D_{HS} \quad (3.27)$$

$1/\kappa$ est la portée du potentiel d'interaction et U_0 la profondeur du potentiel.

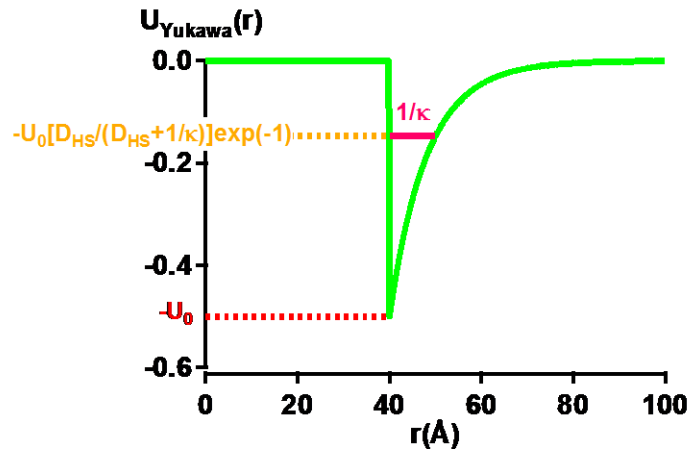


Figure 3.16 : Représentation du potentiel de Yukawa ayant une portée $d = 1/\kappa = 10\text{Å}$ et une amplitude $U_0 = 0.5kT$ pour des sphères dures de diamètre 40Å .

Le facteur de structure est calculé à partir de l'approximation HNC.

3.3.3.2 Potentiel de Sphères Collantes (potentiel à courte portée)

$$U_{SHS}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < D_{HS} \\ -U_0 & \text{si } D_{HS} < r < D_{HS} + \Delta \\ 0 & \text{si } r > D_{HS} + \Delta \end{cases} \quad (3.28)$$

U_0 est l'amplitude et Δ la portée de l'interaction.

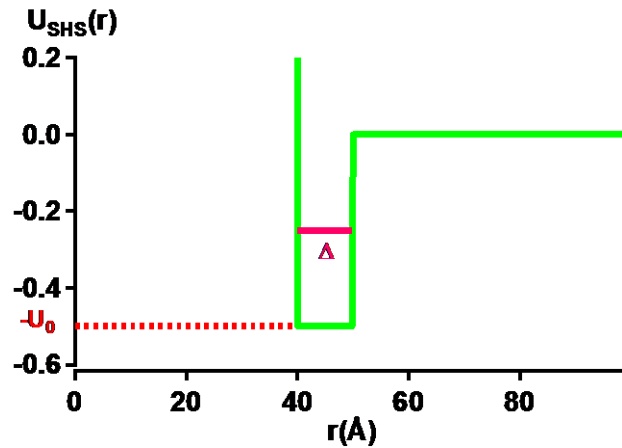


Figure 3.17 : Représentation du potentiel de sphères collantes avec une portée $\Delta = 10\text{Å}$ et une amplitude $U_0 = 0.5kT$ pour des sphères dures de 40Å .

Le facteur de structure calculé à partir de l'approximation de Percus-Yevick dépend de deux paramètres τ et α définis de la façon suivante,

$$\alpha = \frac{\Delta}{D_{HS} + \Delta} \quad (3.29)$$

$$\tau = \frac{1}{12\alpha} \exp(-U_0) \quad (3.30)$$

où D_{HS} est la distance minimale d'approche entre les nanoparticules, Δ est la portée du potentiel et U_0 est la profondeur du potentiel.

3.3.3.3 Comparaison des facteurs de structure

Pour une même amplitude et une même portée, les facteurs de structure calculés à partir du potentiel de Yukawa et du potentiel de sphères collantes sont considérablement différents. Une modélisation préalable des interactions et de la forme du potentiel est donc nécessaire si l'on souhaite déduire de la modélisation du facteur de structure des amplitudes et des portées pertinentes.

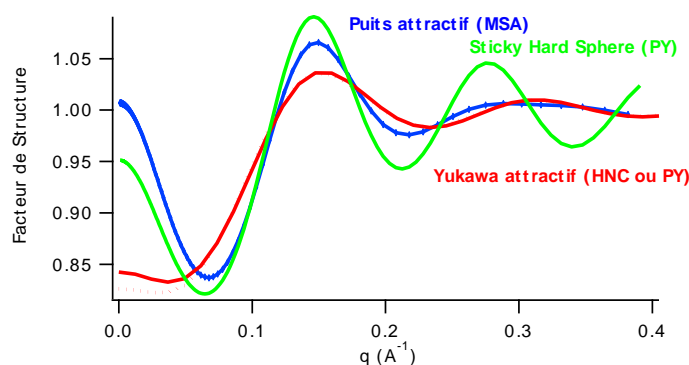


Figure 3.18 : Comparaison des facteurs de structure pour une assemblée de sphères dures de diamètre $D=40\text{\AA}$, de concentration $0.002M$ (fraction volumique 4%) en interaction attractive décrite soit par un potentiel de Yukawa d'amplitude 0.5 kT et de portée 10\AA , soit par un puits attractif de profondeur 0.5 kT et de largeur 10\AA , soit par une interaction type collage ($\tau=0.25$, $\alpha=0.2$). Le facteur de structure avec l'interaction de Yukawa est calculé soit à partir de l'approximation HNC ou Percus-Yevick (trait plein), soit à partir de l'approximation MSA (trait pointillé).

3.4 Analyse des facteurs de structure expérimentaux

3.4.1 Nanoparticules 2C12

3.4.1.1 Modélisation des interactions entre nanoparticules 2C12 dans les alcanes à 65°C et dans le cyclohexane et le toluène à température ambiante

A 65°C, nous faisons l'hypothèse que les fortes fluctuations macroscopiques observées à température ambiante ont disparu. La seule interaction à prendre en compte est donc la répulsion stérique entre les nanoparticules, le potentiel de van der Waals étant négligeable devant les termes entropiques.

Nous avons modélisé les facteurs de structures expérimentaux avec un facteur de structure de sphères dures calculé à partir de l'approximation de Percus-Yevick.

Les deux paramètres ajustables sont la concentration de nanoparticules qui est connue et leur distance minimale d'approche.

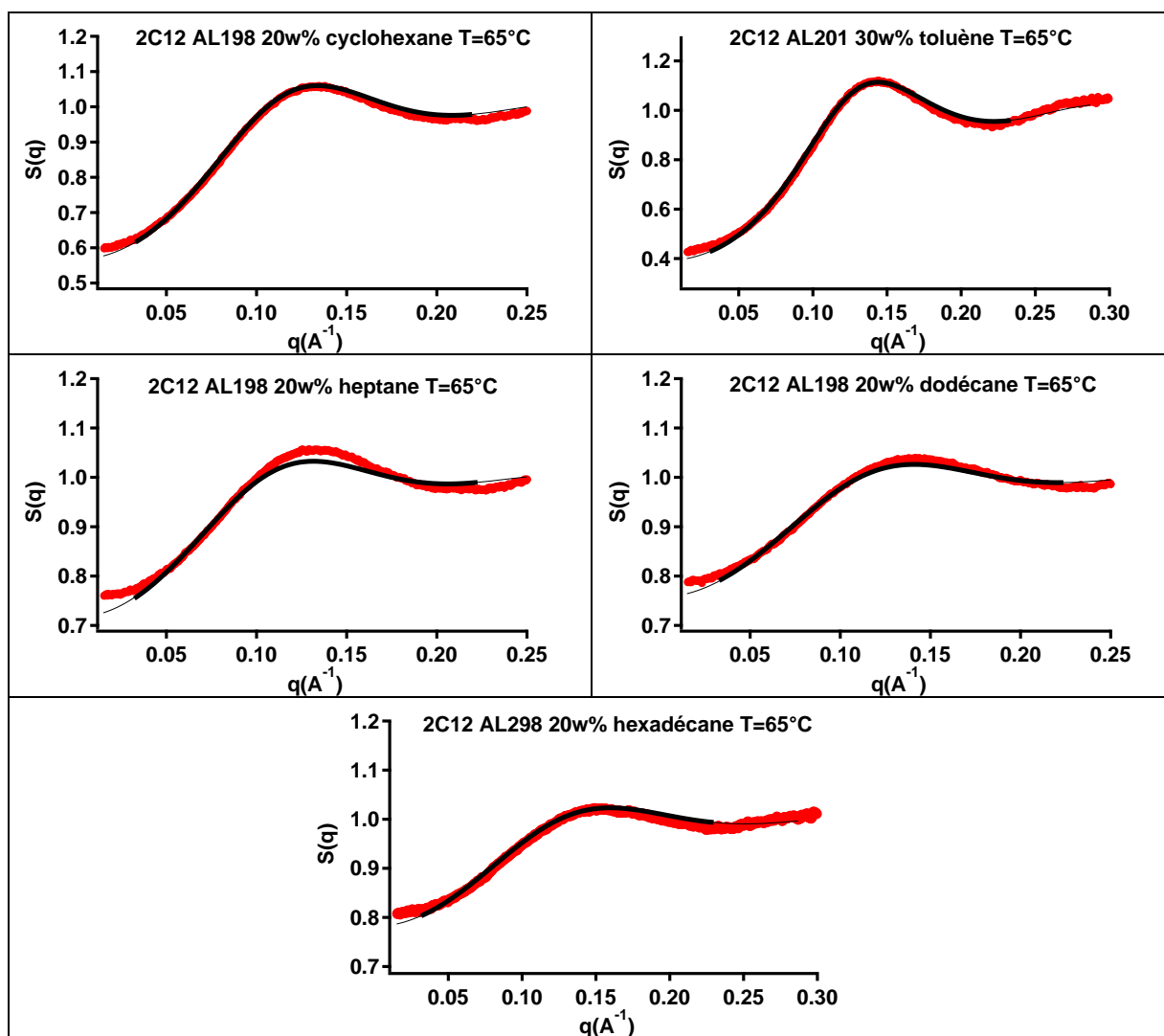


Figure 3.19 : Facteurs de structures de nanoparticules 2C12 dispersées à 20w% ou 30w% dans différents solvants mesurés à 65°C (courbe rouge) et modélisation par un facteur de structure de sphères dures entre $q=0.02\text{\AA}^{-1}$ et $q=0.23\text{\AA}^{-1}$ (courbe noire), la ligne fine est une extrapolation du fit.

A partir des diamètres de sphères dures mesurés, on peut déterminer la distance bord à bord (distance entre les surfaces des cœurs) et d'estimer la configuration des ligands dans les différents solvants (

Tableau 3.15).

Tableau 3.15 : Distance bord à bord ($d_{\text{bord à bord}}$) dans les différents solvants.

Solvant	$d_{\text{bord à bord}}$ (Å)
cyclohexane	22+/-1
heptane	22+/-2
dodécane	20+/-1
toluène	19+/-1
hexadécane	16+/-2

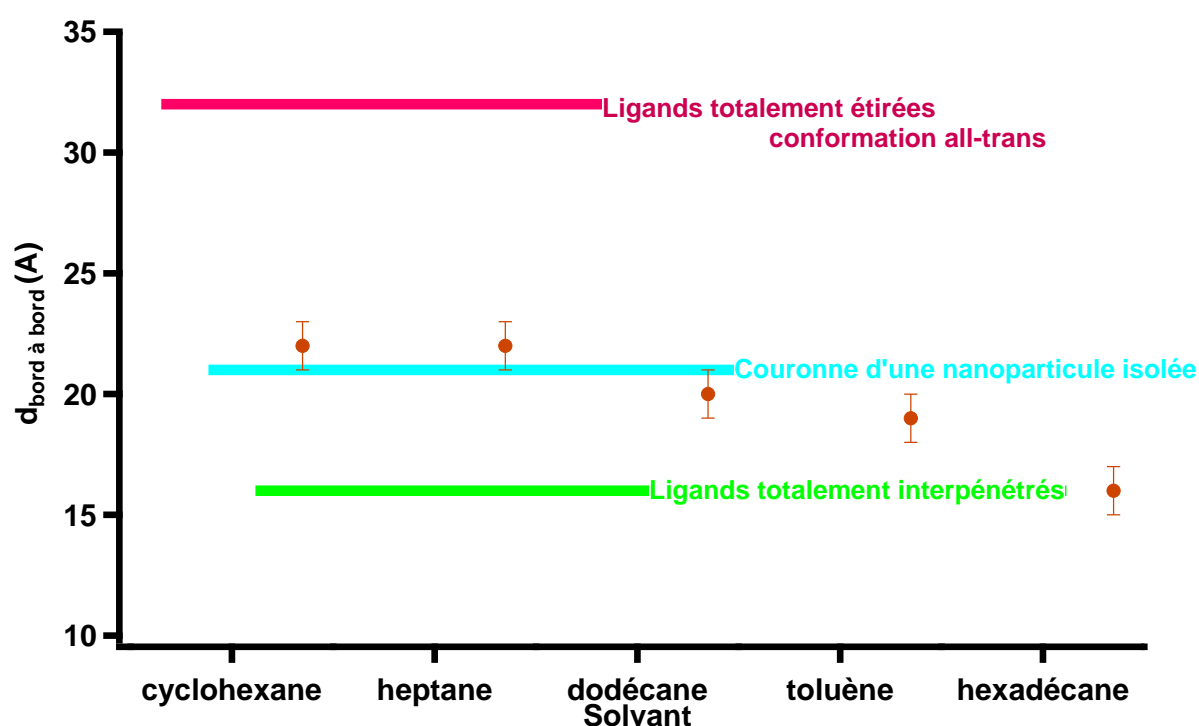


Figure 3.20 : Distance bord à bord entre les nanoparticules 2C12 correspondant aux diamètres de sphères dures obtenus par modélisation du facteur de structure expérimental par S_{HS} .

Le solvant a un effet sur la distance minimale d'approche entre les nanoparticules. Dans l'heptane et le cyclohexane, la couronne de ligand est identique à celle mesurée par diffusion des neutrons. Dans les autres solvants, les ligands s'interpénètrent ou se compriment.

Comme les nanoparticules restent dispersées en solution et ne s'agrègent pas, la répulsion stérique même si la couronne se déforme reste suffisamment élevée pour s'opposer à l'attraction de van der Waals et prévenir l'agrégation.

3.4.1.2 Modélisation des interactions entre nanoparticules 2C12 dans les alcanes à température ambiante et à 45°C

A température ambiante, la présence de fluctuations de concentration dans les alcanes dénote l'existence d'interactions attractives. La portée et/ou l'amplitude de cette interaction augmente avec la taille de la molécule de solvant.

Les facteurs de structure calculés à partir du potentiel de Yukawa ou de Baxter ne s'ajustent pas à notre facteur de structure expérimentale. Il ne nous est donc pas possible de définir la portée et l'amplitude des interactions attractives.

Nous avons modélisé les interactions à température ambiante et à 45°C entre nanoparticules 2C12 par un facteur de structure de sphères dures S_{HS} auquel nous avons ajouté une Lorentzienne pour décrire les fluctuations de concentrations au voisinage de $q = 0$. Nous appellerons par la suite ce facteur de structure S_{FC} .

$$S_{FC} = S_{HS} + \frac{1/c_2}{\xi^2 + q^2} \quad (3.31)$$

Le fit a été réalisé aux petites valeurs de q , $q < 0.06$. Lors du fit, nous avons fixé le diamètre de sphères dures et la concentration en nanoparticules. Nous avons pris les valeurs obtenues à $T = 65^\circ\text{C}$.

Le facteur de structure ne contient aucune information sur la forme du potentiel S_{FC} mais il nous permet d'extraire la longueur de corrélation ξ . Si on se trouve au voisinage d'un point critique, cette longueur pourra être reliée à la température par un exposant critique. Des mesures supplémentaires à plus basse température et/ou à d'autres concentrations seraient nécessaires pour valider l'hypothèse que l'on est au voisinage d'une transition de phase. Dans ce qui suit, nous allons utiliser cette formule pour quantifier la force de l'attraction en fonction de la longueur de la molécule d'alcane.

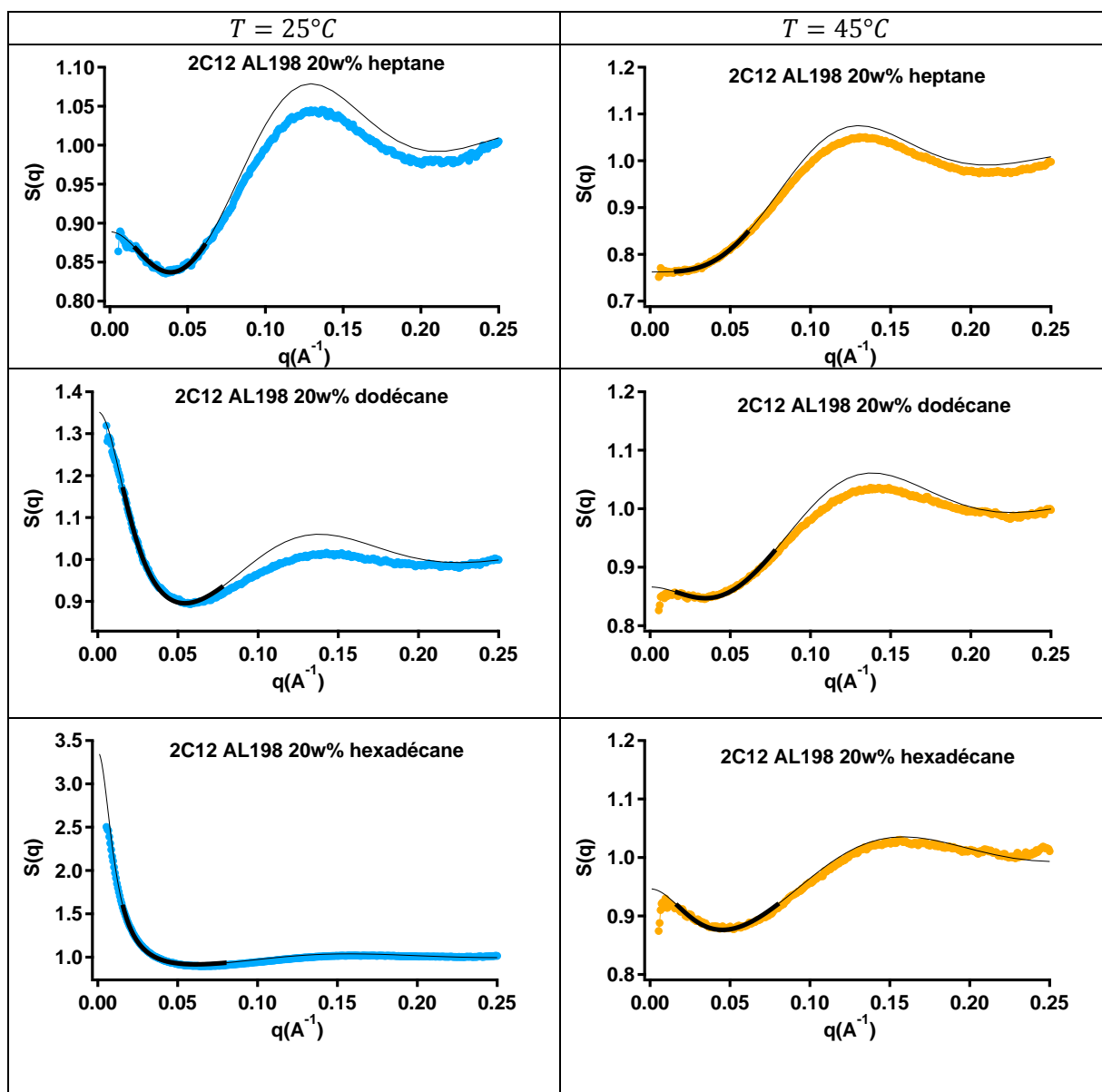
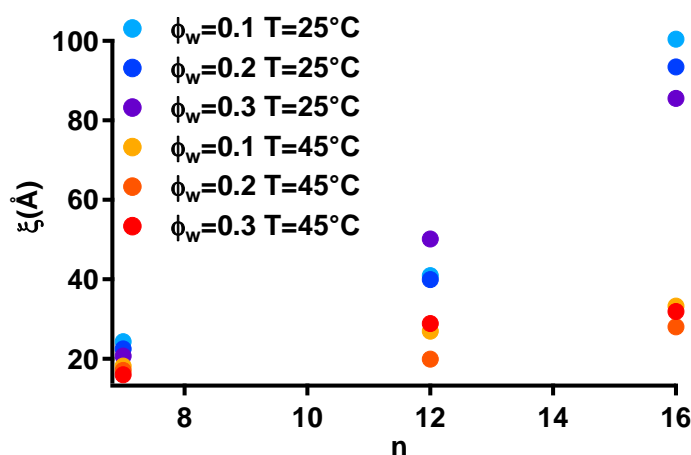


Figure 3.21 : Modélisation des facteurs de structure des nanoparticules 2C12 AL198 à 20w% dans différents solvants (courbes colorées) par le facteur de structure S_{FC} (courbe noire). La distance minimale d'approche et la fraction massique en nanoparticules sont fixés lors du fit. La courbe noire fine correspond à l'extrapolation du fit.

Tableau 16 : Paramètres obtenus par modélisation du facteur de structure par une Lorentzienne aux petits angles.

Echantillon	T (°C)	D_{HS} (Å)	ϕ_v	$1/c_2$ (Å ⁻²)	ξ (Å)
2C12 AL198 hept 10	25	44	0.028	0.27	24.3
2C12 AL198 hept 20	25	44	0.062	0.28	22.5
2C12 AL204 hept 30	25	44	0.089	0.18	20.7
2C12 AL198 hept 10	45	44	0.028	0.13	18.2
2C12 AL198 hept 20	45	44	0.062	0.15	17.1
2C12 AL204 hept 30	45	44	0.089	0.11	16.0
2C12 AL198 dod 10	25	41	0.023	0.63	40.9
2C12 AL198 dod 20	25	41	0.050	0.68	39.9
2C12 AL200 dod 30	25	42	0.078	0.68	50.1
2C12 AL198 dod 10	45	41	0.023	0.15	26.9
2C12 AL198 dod 20	45	41	0.050	0.19	20.0
2C12 AL200 dod 30	45	42	0.078	0.16	28.8
2C12 AL198 hexad 10	25	36	0.016	2.81	100.4
2C12 AL198 hexad 20	25	36	0.035	2.60	93.4
2C12 AL200 hexad 30	25	38	0.059	2.54	85.5
2C12 AL198 hexad 10	45	36	0.016	0.18	33.2
2C12 AL198 hexad 20	45	36	0.035	0.19	28.0
2C12 AL200 hexad 30	45	38	0.059	0.33	31.9

A partir des fits réalisés, nous pouvons tracer l'évolution de la longueur de corrélation en fonction du nombre de carbones, n , composant la chaîne de solvant.

**Figure 3.22 : Longueurs de corrélation obtenues à différentes concentrations et différentes températures après modélisation des facteurs de structure dans les alcanes par S_{FC} .**

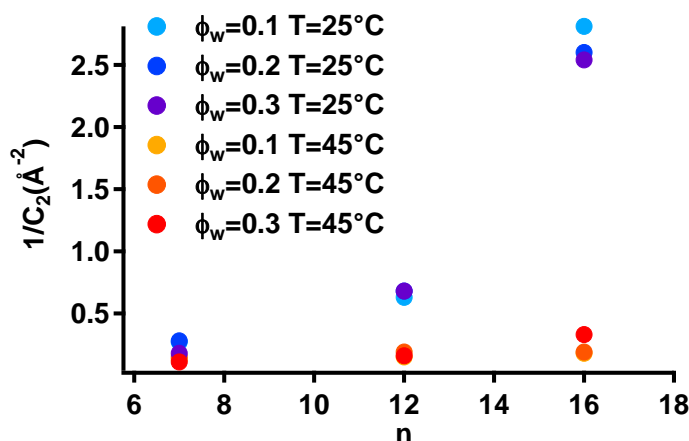


Figure 3.23 : Amplitudes des fluctuations obtenues à différentes concentrations et différentes températures après modélisation des facteurs de structure dans les alcanes par S_{FC} .

L'ordre de grandeur de la longueur de corrélation obtenue est celui du diamètre de sphère dure des nanoparticules. Les amas dynamiques ne seraient formés que de quelques particules.

A température ambiante la longueur de corrélation et l'amplitude des fluctuations augmentent très fortement avec le nombre d'atomes de carbone et varient très peu avec la concentration en nanoparticules. Dans l'hexadécane, la retombée des fluctuations est la plus forte lorsque la température augmente de 20°C.

3.4.2 Nanoparticules 5C12 et 2C6

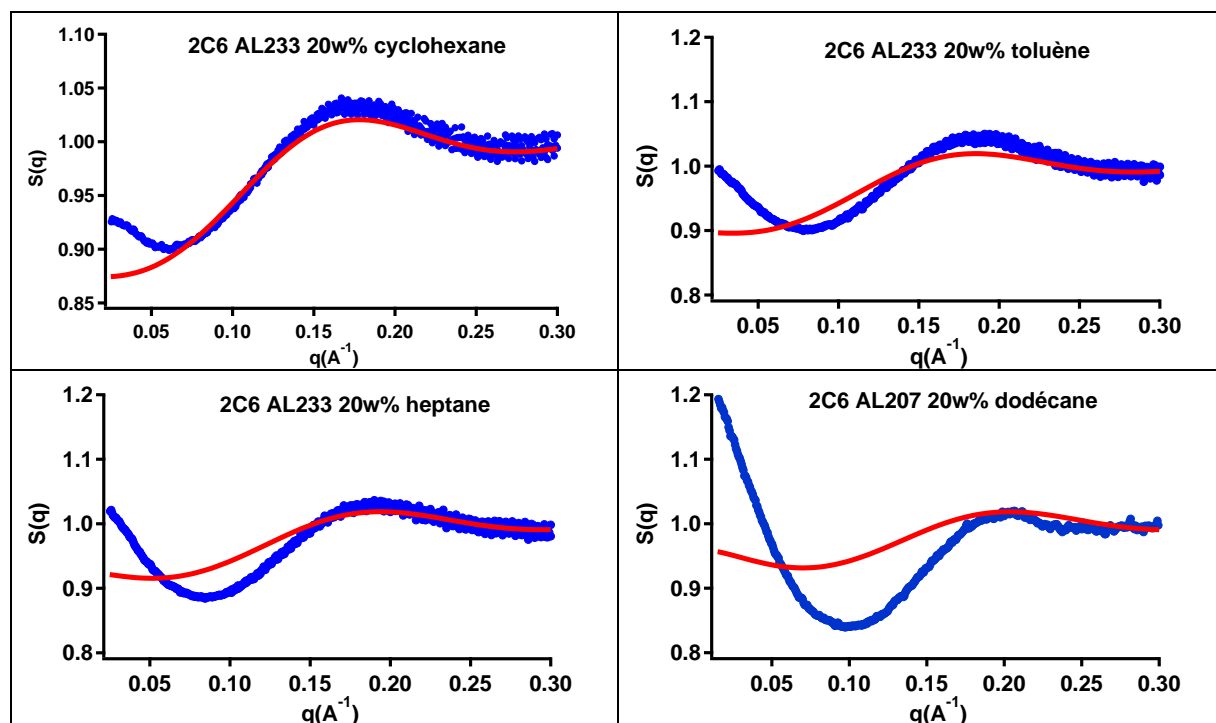


Figure 3.24 : Ajustement du pic de corrélation des facteurs de structure des nanoparticules 2C6 dans différents solvants (courbe bleu) par S_{vdW+HS} (courbe rouge).

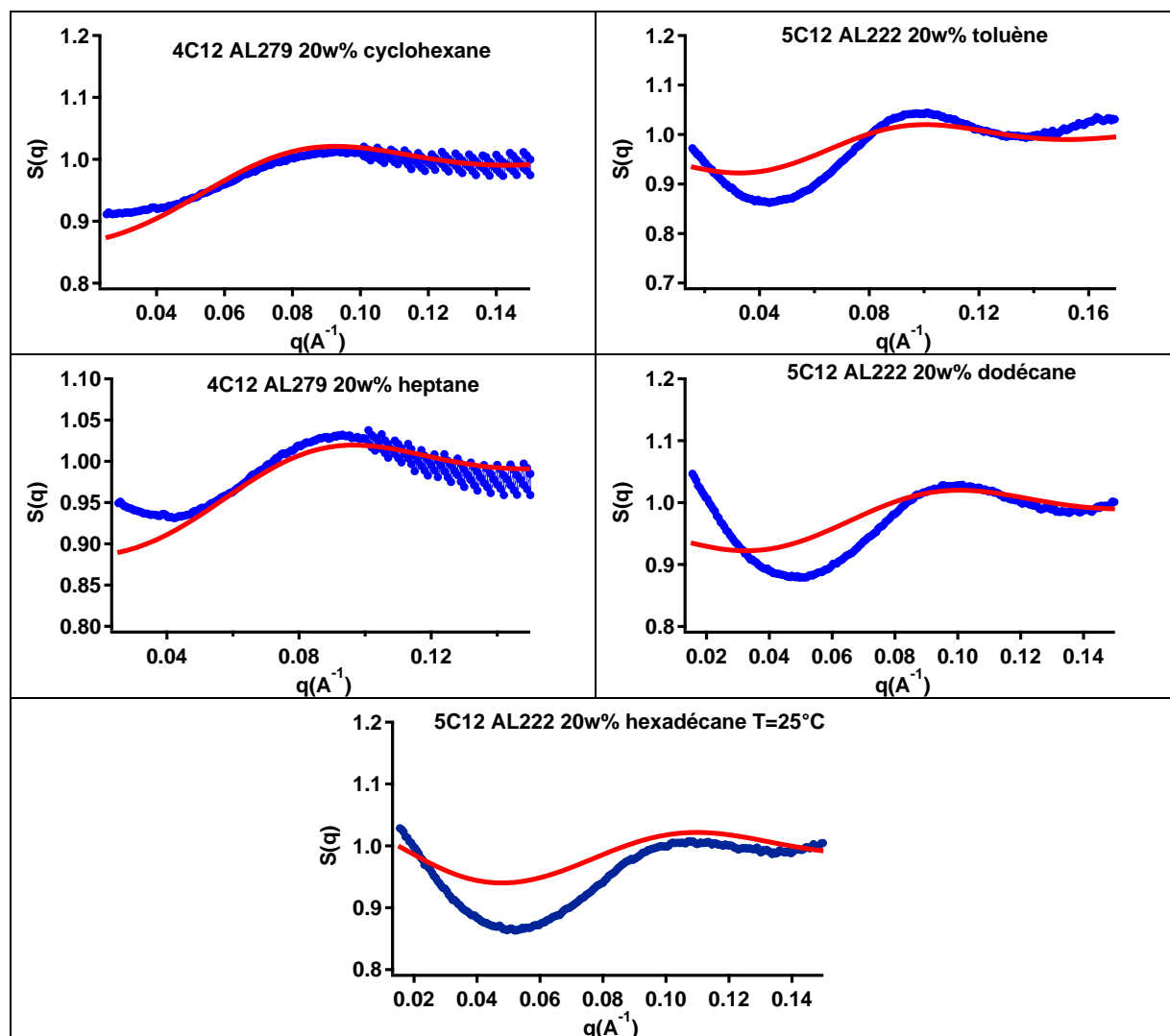


Figure 3.25 : Ajustement du pic de corrélation des facteurs de structure des nanoparticules 4C12 dans différents solvants (courbe bleu) par S_{vdW+HS} (courbe rouge) à température ambiante.

Le facteur de structure S_{vdW+HS} ne s'ajuste pas aux facteurs de structure expérimentaux quel que soit le solvant (Figure 3.24 et Figure 3.25). Comme pour les particules 2C12, une interaction attractive due aux interactions entre les ligands et le solvant s'ajouterait au potentiel de van der Waals.

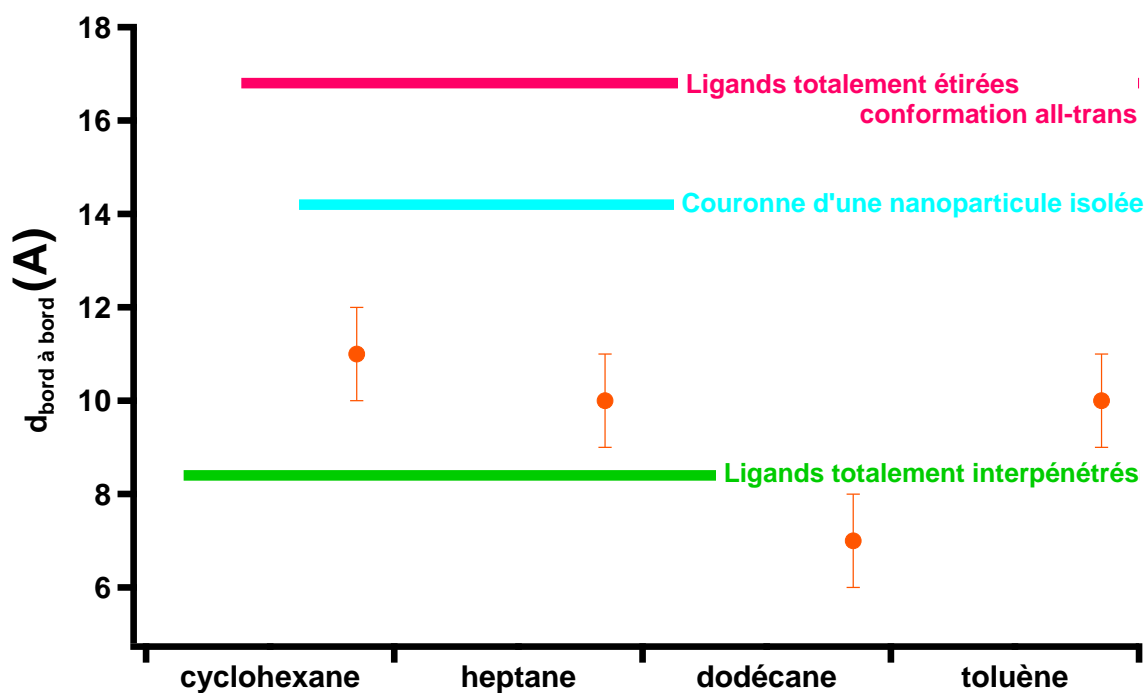
En ajustant le pic de corrélation des facteurs de structures expérimentaux par S_{vdW+HS} nous pouvons estimer la valeur de la distance minimale d'approche entre les nanoparticules nanoparticules dans les différents solvants.

Tableau 3.17 : Distances minimales d'approche entre les particules 2C6 dans les différents solvants obtenus après ajustement du facteur de structure expérimental par S_{HS+vdW} .

Solvant	D_c (Å)	D_{HS} (Å)	$d_{bord \text{ à } bord}$ (Å)
cyclohexane	23.0	35	12
toluène	23.0	33	10
heptane	23.0	33	10
dodécane	23.6	31	7

Tableau 3.18 : Distances minimales d'approche entre les particules 4/5C12 dans les différents solvants obtenus après ajustement du facteur de structure expérimental par S_{HS+vdW}

Solvant	D_c (Å)	D_{HS} (Å)	$d_{bord \text{ à } bord}$ (Å)
cyclohexane	42.5	65	22.5
toluène	45.6	63	17.4
heptane	42.5	63	20.5
dodécane	45.6	63	17.4
hexadécane	45.6	60	14.4

**Figure 3.26 : Distance bord à bord entre les nanoparticules 2C6 correspondant aux diamètres de sphères dures obtenus par modélisation du facteur de structure expérimental par S_{HS} .**

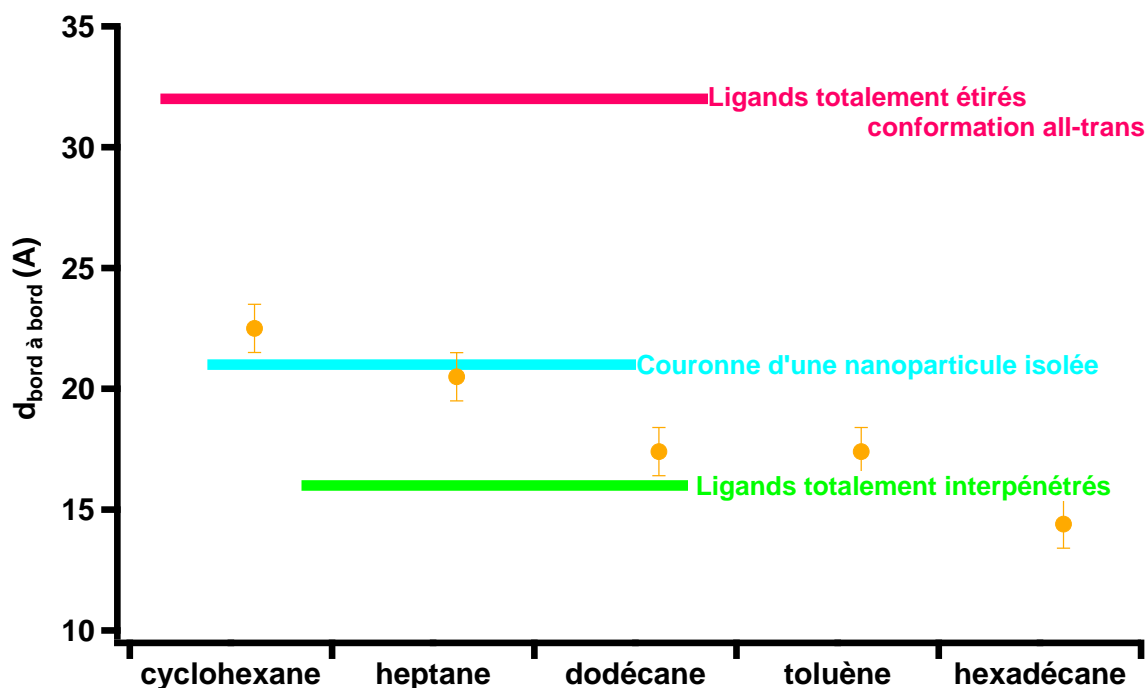


Figure 3.27 : Distance bord à bord entre les nanoparticules 4/5C12 correspondant aux diamètres de sphères dures obtenus par modélisation du facteur de structure expérimental par S_{HS} .

On constate que quel que soit le solvant, les ligands ont tendance à s'interpénétrer ou se comprimer. Le cyclohexane est comme pour les particules 2C12 le meilleur solvant pour les nanoparticules 2C6 et 5C12 (Figure 3.26 et Figure 3.27), l'épaisseur de la couronne y est la plus grande.

Le modèle de Flory prévoit une différence forte entre les interactions dans le toluène et celle dans l'heptane. On constate que les facteurs de structure des nanoparticules 2C6 obtenus dans ces deux solvants se superposent, les interactions entre les nanoparticules y sont donc similaires.

La force des interactions entre les nanoparticules 2C6 dans le dodécane et entre les nanoparticules 5C12 dans l'hexadécane conduirait à une compression des ligands lorsque les nanoparticules se trouvent en contact.

Le modèle de Flory a été développé pour décrire les interactions entre des chaînes de polymère greffées et des molécules de solvant très petites par rapport à la couronne de polymères. Le gonflement des chaînes de polymère dépend uniquement de l'affinité entre le solvant et le polymère, c'est-à-dire du paramètre χ . Dans notre cas, même si l'affinité entre le dodécane et la couronne d'hexane ou entre l'hexadécane et la couronne de dodécane est bonne, on constate que les ligands préfèrent s'interpénétrer totalement plutôt que d'être gonflés par ces longs alcanes.

3.5 Interprétation – analogie avec les polymères

D'après le modèle de Flory, les nanoparticules se trouvent en bon solvant et le potentiel de van der Waals est masqué par la répulsion entre les ligands. On s'attend à ce que les nanoparticules interagissent comme des sphères dures. Or la remontée aux petits angles est la marque de fluctuations de concentrations dans le système et traduit la présence d'interactions qui s'ajoutent à la répulsion stérique. A température ambiante, les nanoparticules formeraient des amas dynamiques dans les alcanes qui disparaîtraient avec l'élévation de la température.

Le modèle de Flory-Huggins ne permet pas de décrire proprement les interactions dans notre système. Il a été développé pour décrire les interactions entre des particules greffées de polymères dans un solvant. Or dans notre cas, les ligands ont la même longueur ou sont plus courts que les molécules de solvant. Cela pourrait expliquer les limites du modèle de Flory.

Il est étonnant d'observer des interactions attractives entre les nanoparticules dans les alcanes alors qu'elles se trouvent a priori dans un bon solvant. Les chaînes de ligands et les molécules de solvant ont la même composition chimique, cela devrait donc favoriser le mélange du solvant avec la couronne. L'interaction attractive semble au contraire être due à un mélange défavorable entre les alcanes et les ligands. On suppose que cela conduit à une expulsion du solvant confiné entre deux nanoparticules.

Pour essayer d'expliquer ce phénomène, nous proposons une analogie avec les nanoparticules greffées de polymères dans un fondu de polymère de même composition. Bien que la conformation et la dynamique des polymères soient éloignées de celle des alcanes, il nous semble que ce système est plus analogue aux nanoparticules dispersées dans les alcanes. Dans ces deux systèmes les tailles des chaînes greffées et libres sont du même ordre de grandeur (Figure 3.28).

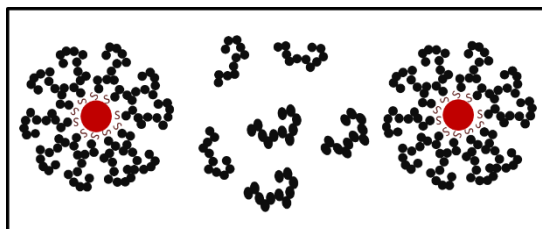


Figure 3.28 : Représentation schématique des nanoparticules greffées de dodécane dispersées dans du dodécane

Il a été montré que le comportement de chaînes de polymères greffés en contact avec des polymères libres de même nature chimique n'est pas toujours favorable. Il dépend de deux paramètres, la densité de greffage ν et le rapport entre le nombre de monomère du polymère libre P et celui du polymère greffé N .

En 1980, de Gennes a développé une théorie permettant de prédire le mouillage ou le dé mouillage par un fondu de polymère de polymères greffés à une surface plane. Sa théorie prédit que si P est supérieur à N , le polymère fondu ne peut pas gonfler les chaînes greffées. Si P est inférieur à N , le gonflement de la couche ne sera possible que si la densité de greffage est comprise entre deux fonctions de P .

$$\nu_1 = P < \nu < \nu_2 = \frac{1}{\sqrt{P}} \quad (3.32)$$

Si la densité de greffage est trop faible, on observe un démouillage car les chaînes étant suffisamment éloignées les unes des autres, elles maximisent leur entropie en adoptant une conformation gaussienne. Mais si elle est trop forte, bien que l'élongation des chaînes greffées soit plus favorable car elle permet d'éviter l'enchevêtrement avec les chaînes voisines, la pénétration du polymère libre est difficile.

Récemment, Sunday et al. [66] ont étudié expérimentalement le comportement de nanoparticules greffées de polystyrène (PS) dans un fondu de PS. Pour une certaine gamme de densités de greffage et de rapports P/N , ils observent une agrégation des particules. D'après eux, le démouillage conduit à l'agrégation des particules. En faisant cette hypothèse, ils retrouvent qualitativement, le diagramme prévu par de Gennes (Figure 3.29).

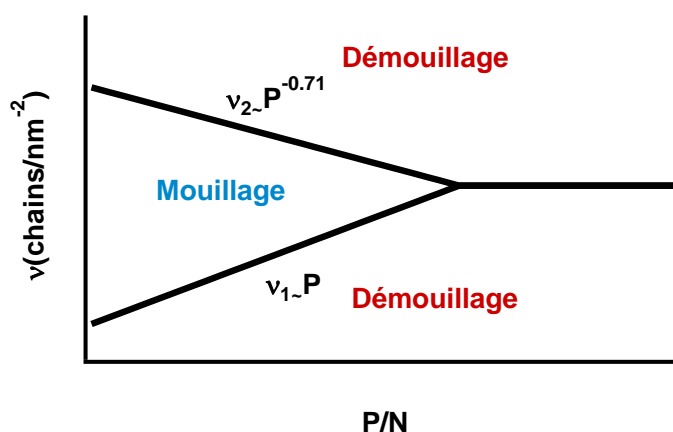


Figure 3.29 : Diagramme représentant les régions de démouillage et de mouillage de nanoparticules greffées de polymères dans un fondu de polymère de même composition. Le mélange du polymère greffé par le fondu dépend de deux variables, la densité de chaîne greffé ν et le rapport entre le nombre de monomères de la chaîne greffée P et celui du fondu N .

En 1996, Hasegawa et al. avaient déjà observé des interactions attractives entre des particules de polybutadiène (PB) greffées de poly-(acrylonitrile-co-styrene) PS dans du PS de même masse molaire [67]. Selon eux, l'énergie interfaciale entre la couronne et le fondu est positive à cause du mélange défavorable entre les polymères libres et les polymères greffés. Pour minimiser l'énergie de surface, les couronnes s'attirent.

Dans notre cas la densité de greffage est forte, les nanoparticules sont recouvertes d'environ 6 ligands par nm^2 et les alcanes ont environ la même taille que les ligands. Il se pourrait que la pénétration des alcanes dans la couronne ne soit pas favorable pour des raisons entropiques et ce d'autant plus qu'ils sont longs. Lorsque deux nanoparticules seraient suffisamment proches, l'alcane serait expulsé pour minimiser l'énergie interfaciale des nanoparticules. Mais

là encore, l'analogie avec le comportement de systèmes polymériques n'est pas totalement pertinente. L'origine de cette interaction attractive reste donc à comprendre.

3.6 Conclusion

Ce chapitre met en lumière que les interactions dépendent fortement du solvant dans lequel les nanoparticules sont dispersées et de la longueur des ligands.

Les nanoparticules 2C12 pour lesquelles le potentiel de van der Waals peut être négligé n'interagissent que par répulsion stérique dans le cyclohexane et le toluène. Dans les alcanes, de fortes fluctuations de concentration sont observées signes d'interactions attractives entre les nanoparticules. L'amplitude ou la portée des interactions augmente avec la longueur de l'alcane et diminue lorsque la température augmente. Les fluctuations de concentration ne sont pas modélisables par un potentiel de Yukawa ou de sphères collantes. Elles pourraient être liées à la proximité d'un point critique. La détermination du diagramme de phase complet ainsi que l'observation d'une évolution de la longueur de corrélation selon une loi de puissance universelle pourraient conforter cette hypothèse.

L'attraction entre nanoparticules 2C6 augmente elle-aussi avec la dimension de l'alcane. Mais nous n'avons pas trouvé de modèle satisfaisant pour décrire les fluctuations de concentrations quels que soient le solvant et la température. Cette difficulté pourrait en partie être liée au potentiel de van der Waals qui est connu pour des sphères monodisperses. Or les nanoparticules que nous utilisons ont un cœur qui n'est pas totalement sphérique et leur polydispersité est de 16%. De plus la valeur de la constante de Hamaker est encore discutée et pourrait dépendre de la taille du cœur d'or.

Le modèle de Flory-Huggins qui s'appuie sur la physique des polymères ne permet pas de décrire à lui seul les interactions attractives observées dans les alcanes. Des études supplémentaires sont nécessaires pour comprendre le phénomène physique à l'origine des interactions. Si cela est lié à une pénétration plus ou moins favorable des molécules de solvant dans la couronne de ligands comme cela a été proposé pour des particules greffées de polymères dans un fondu de polymères, il serait intéressant d'étudier comment les interactions évoluent avec la densité de greffage.

CHAPITRE 4 Vers l'auto-organisation en suspension et en émulsion

4.1 Diagramme de phase gaz / liquide / solide – Etat de l'art

4.1.1 Diagramme de phase de sphères dures

En 1957, les simulations réalisées en parallèle par Wood et Jacobson [68] et Alder et Wainwright [69] ont mis en évidence une transition liquide/cristal dans un système composé de sphères dures uniquement soumises à l'entropie. Hoover et Ree [70] ont calculé avec précision la fraction volumique seuil de nucléation du cristal de sphères dures φ_F et ont trouvé la valeur de 0.494. Ils ont également montré que la phase liquide est en équilibre avec la phase solide jusqu'à une fraction volumique φ_M égale à 0.545 (Figure 4.1). A une fraction volumique donnée, le système évolue de sorte à maximiser l'entropie de configuration des particules. Pour une fraction volumique de 0.49, l'auto-organisation permet de maximiser le volume accessible aux sphères dures.

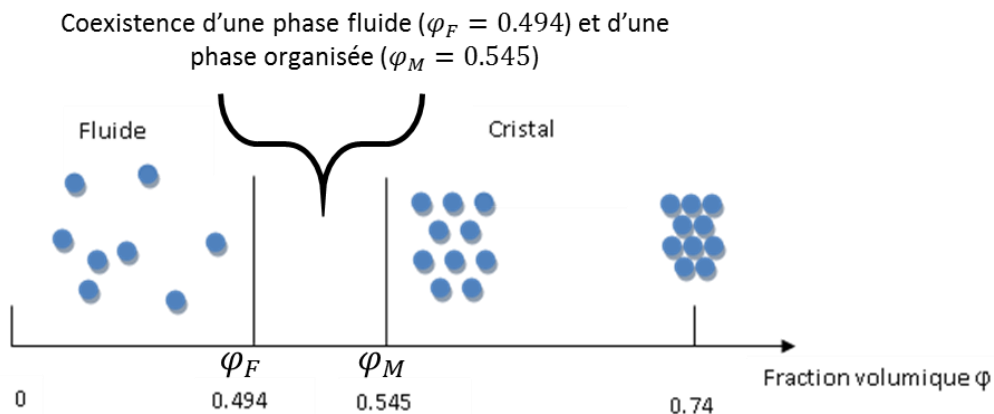


Figure 4.1 : Représentation schématique du diagramme de phase de sphères dures

En 1987, le diagramme de phase a été établi expérimentalement pour des suspensions de sphères de PMMA dans un mélange de décaline/disulfure de carbone par Pusey et van Megen [5]. Dans ce système la constante de Hamaker du solvant est proche de celle des particules, l'interaction de van der Waals entre les particules est donc très faible et peut être négligée. L'organisation des particules est uniquement gouvernée par l'entropie. Elle est rendue possible par leur faible polydispersité qui vaut 5%.

4.1.2 Diagramme de phase de sphères dures soumises à des interactions attractives

Alors que pour des sphères dures le diagramme de phase est uniquement contrôlé par l’entropie du système, en présence d’interactions attractives, l’état du système résulte d’une compétition entre l’entropie et le potentiel attractif. L’allure du diagramme de phase dépend fortement du rapport entre la portée des interactions attractives et le diamètre de sphères dures [71]. Nous illustrerons l’effet de la portée par des diagrammes de phase modélisés par Foffi et al. qui se trouvent dans la référence [72]. Dans leur modèle, les sphères dures interagissent par un potentiel de Yukawa attractif,

$$U_{Yukawa}(r) = -D_{HS}U_0 \frac{e^{-\kappa(r-D_{HS})}}{r} \quad (4.1)$$

où U_0 est l’amplitude du potentiel d’interaction, D_{HS} est le diamètre des sphères dures et κ est le coefficient d’écrantage du potentiel, il est inversement proportionnel à la portée.

4.1.2.1 Interactions à longue portée – coexistence liquide/gaz

Des interactions attractives à longue portée conduisent à un diagramme de phase semblable à celui d’atomes ou de molécules. Dans ces diagrammes de phases apparaît un point critique (en rouge sur la Figure 4.2) en-dessous duquel une phase gazeuse de faible densité coexiste avec une phase liquide de plus forte densité. La première permet de maximiser l’entropie et la seconde de minimiser l’énergie. Au-dessus de la température critique, la densité devient homogène dans le système et on ne fait plus de distinction entre le liquide et le gaz, on appelle la phase formée fluide. La courbe de coexistence entre la phase solide et fluide est quasiment verticale et se trouve à une fraction volumique proche de 0.49 comme pour des sphères dures sans interactions attractives.

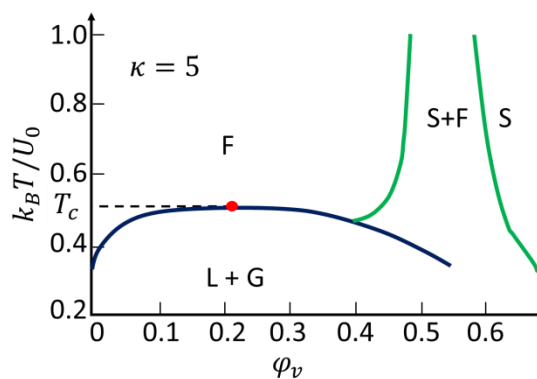


Figure 4.2 : Diagramme de phase de colloïdes interagissant à longue portée ($\kappa = 5$ pour un rayon de sphère dure égal à 1) d’après [72]. F=fluide, L=liquide, G=gaz, S=solide.

4.1.2.2 Interactions à courtes portées – disparition de la coexistence liquide/gaz

Pour des faibles portées, la ligne de coexistence fluide/solide se prolonge au-dessus de la ligne de coexistence liquide/gaz (Figure 4.3). La coexistence entre le liquide et le gaz devient métastable, la phase organisée est plus stable que la phase liquide. Toutefois le point critique ne disparaît pas, des fluctuations de concentration restent visibles au voisinage de ce point.

Si l’attraction entre les particules est suffisamment forte, les particules soumises à un potentiel de courte portée peuvent s’organiser à de très faibles fractions volumiques.

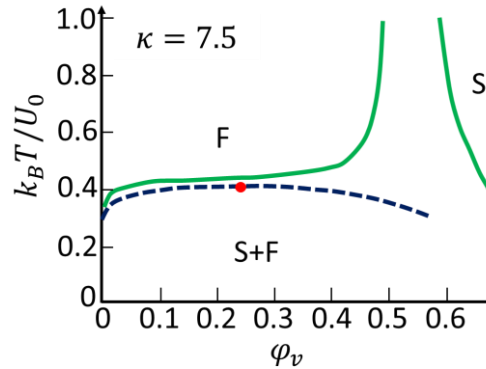


Figure 4.3 : Diagramme de phase de colloïdes interagissant à courte portée ($\kappa = 7.5$ pour un rayon de sphère dure égal à 1) d’après [72]. F=fluide, S=solide.

4.1.2.3 Interactions à très courte portée – coexistence solide/solide

Pour des portées très faibles, une coexistence entre deux phases solides de densité différente est attendue (Figure 4.4). La plus dense est favorisée par les interactions attractives à courte portée et la moins dense par l’entropie.

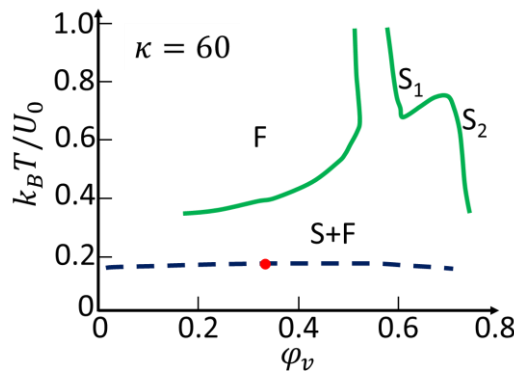


Figure 4.4 : Diagramme de phase de colloïdes interagissant à très courte portée ($\kappa = 60$ pour un rayon de sphère dure égal à 1) d’après [72]. F=fluide, S=solide, S_1 et S_2 sont des solides de même structure mais de densités différentes.

Pour d’autres potentiels comme par exemple le potentiel de sphères collantes [73] des diagrammes de phases similaires ont été observés. Daan Frenkel et Massimo G. Noro [74] ont montré qu’il est possible de décrire le comportement de colloïdes soumis à des interactions attractives au voisinage du point critique et la condition d’existence de la coexistence

liquide/gaz par des lois universelles qui ne dépendent pas de la forme du potentiel attractif. Nous allons les définir ci-dessous.

4.1.2.4 Lois universelles – condition d’existence de la coexistence liquide/gaz

- Température critique

Daan Frenkel et Massimo G. Noro [74] ont montré par des simulations qu’indépendamment de la forme du potentiel attractif, la température critique suit une loi universelle. Elle dépend de la profondeur du potentiel U_0 et du rapport entre la portée Δ et le diamètre de sphère dure D_{HS} .

$$T_c \approx \frac{U_0}{k_B} \left(0.26 + 2.1 \frac{\Delta}{D_{HS}} \right) \quad (4.2)$$

La portée du potentiel considérée est définie par rapport à celle du potentiel de puits carré. Elle est égale à la largeur du potentiel de puits carré qui permet d’obtenir le même coefficient du viriel pour une profondeur de potentiel et une température fixées.

Le potentiel de puits carré U_{PC} et le second coefficient du viriel B_2 sont définis de la façon suivante,

$$U_{PC}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq D_{HS} \\ -U_0 & \text{si } D_{HS} < r \leq D_{HS} + \Delta \\ 0 & \text{si } D_{HS} + \Delta < r \end{cases} \quad (4.3)$$

$$B_2 = 2\pi \int_0^\infty dr r^2 [1 - e^{-U(r)/k_B T}] \quad (4.4)$$

- Fraction volumique critique

La relation entre la portée et la fraction volumique critique est plus difficile à déterminer. On peut toutefois constater que la fraction volumique critique augmente lorsque $\frac{\Delta}{D_{HS}}$ diminue.

- Disparition de la coexistence entre la phase liquide et la phase gazeuse

D’après leur modèle, la coexistence liquide/gaz devient métastable lorsque le rapport entre la portée et le diamètre de sphère dure est inférieur à 0.13-0.14. A partir des diamètres des nanoparticules mesurés par diffusion des neutrons, nous pouvons estimer la portée minimale Δ_{min} nécessaire pour observer une transition liquide/gaz dans les suspensions composées de particules 2C6, 2C12 et 5C12 (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 : Portée minimale pour observer une transition liquide/gaz. (D_c est le diamètre de cœur, e est l’épaisseur de la couronne mesurée par diffusion des neutrons, $D_{neutrons} = D_c + 2e$ et Δ_{min} est la portée minimale pour observer une transition liquide/gaz).

Particules	D_c (Å)	e (Å)	$D_{neutrons}$ (Å)	Δ_{min} (Å)
2C6	24	6.8	38	5
2C12	22	10.6	43	6
5C12	50	10.6	71	10

4.2 Cinétique de cristallisation de sphères dures – état de l’art

Le temps de cristallisation dépend à la fois de la concentration initiale et de la polydispersité [75].

4.2.1 Effet de la concentration

La cinétique de cristallisation dépend aussi de la concentration initiale de sphères dures en suspension. La vitesse de cristallisation augmente avec la concentration et atteint son maximum autour d’une fraction volumique de 56%. Au-dessus de cette concentration, la cinétique devient de nouveau lente car la dynamique des particules est ralentie. Il existe une concentration à partir de laquelle les particules sont trop confinées (autour de 58% [72]), la dynamique des particules décroît dramatiquement et le système ne peut plus s’ordonner. Les sphères dures sont alors figées dans un solide amorphe.

4.2.2 Effet de la polydispersité

Une polydispersité inférieure à 2% n’affecte pas la durée de nucléation mais pour des polydispersités supérieures l’impact est considérable. La cristallisation est ralentie par un facteur 10 pour une polydispersité de 5% et n’est plus observable sur un temps accessible à partir d’une polydispersité égale à 10%. La fraction volumique seuil de cristallisation augmente également avec la polydispersité.

4.3 Organisation de colloïdes mous – présentation des différentes structures observées.

Les nanoparticules utilisées sont composées d’un cœur dur et d’une couronne molle. Elles ne sont donc pas uniquement soumises à l’entropie de configuration du centre de masse. La répulsion entre les nanoparticules est à plus longue portée que pour des sphères dures puisque les ligands constituant la couronne peuvent s’interpénétrer et/ou se comprimer.

Les principaux systèmes de sphères molles étudiées jusqu’à maintenant sont les micelles directes et inverses de tensioactif (Figure 4.5), les dendrimères (Figure 4.6) et les micelles de copolymères (Figure 4.7). Ces colloïdes sont formés comme pour nos nanoparticules d’un cœur dur et d’une couronne molle. A de fortes concentrations, proches de la fraction volumiques seuil de cristallisation de sphères dures, ces systèmes s’organisent à trois dimensions. Il a été montré que la structure d’équilibre dépend de la longueur des chaînes entourant le cœur, de la concentration en objet et de la nature du colloïde. La présence de la couronne molle conduit dans de nombreux cas à la formation de structures moins compactes que la structure FCC.

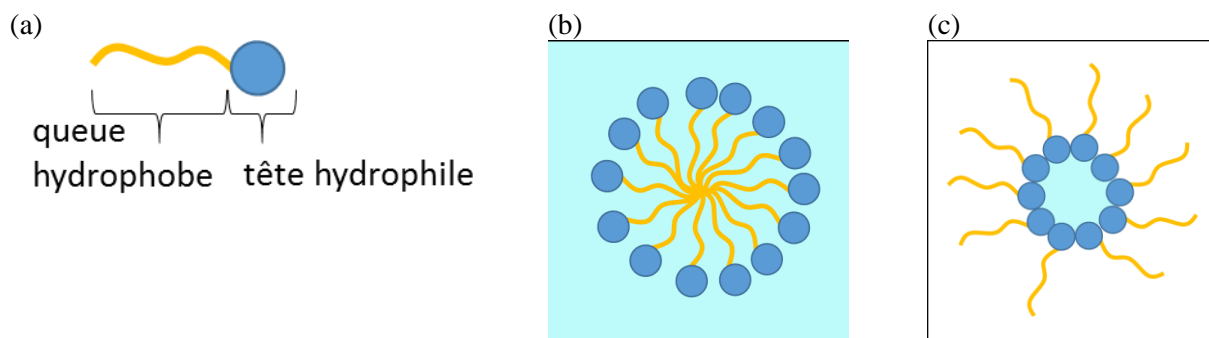


Figure 4.5 : Représentation schématique d’un tensioactif (a), d’une micelle directe (b) et inverse (c) dans l’eau.

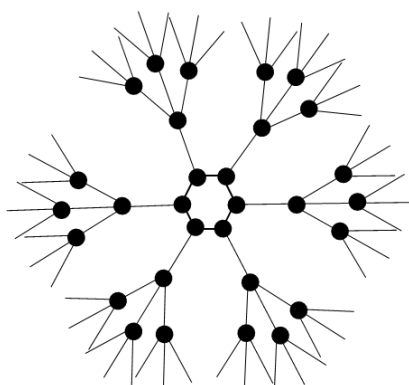


Figure 4.6 : Représentation schématique d’un dendrimère. Un dendrimère est une molécule hyperbranchée. Il est constitué d’un cœur moléculaire sur lequel viennent se greffer plusieurs monomères qui se répètent selon un processus arborescent.

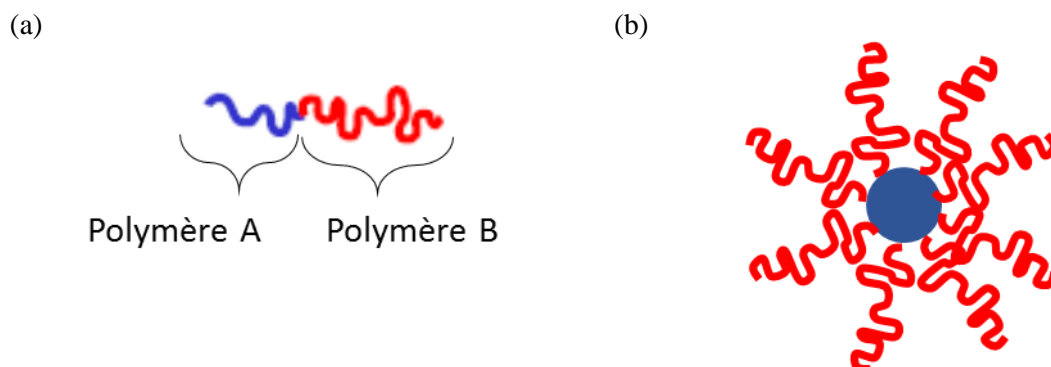


Figure 4.7 : Représentation d'un copolymère formé de la jonction des polymères A et B (a). Auto-organisation du copolymère en une micelle sphérique (b).

Jusqu'à présent quatre structures non compactes ont principalement été observées [76]. La structure cubique centrée (BCC) [77] dans laquelle tous les colloïdes sont équivalents et trois structures plus complexes à base de tétraèdres réguliers que l'on appelle phases TCP (Tetrahedral Close Packing) ou phases de Frank et Kasper. Le tétraèdre régulier est l'arrangement le plus compact pour des sphères mais l'espace ne peut pas être remplie avec cette géométrie. Contrairement aux phases FCC et BCC qui contiennent à la fois des interstices en forme d'octaèdre et de tétraèdre, seule la dernière forme apparaît dans les phases TCP.

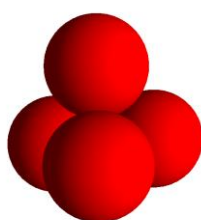


Figure 4.8 : Arrangement compact de sphères en un tétraèdre régulier

Parmi les 24 empilements TCP répertoriés, seules les phases A15, C15 et σ ont été rencontrées (Figure 4.9). La structure A15 est récurrente dans les systèmes de dendrimères [78] et de micelles directes. La structure C15 n'a été observée qu'avec des micelles inverses [79]. La phase σ plus complexe que les deux précédentes peut être formée par des dendrimères [80] et des copolymères [81]. L'observation de cette phase a été accompagnée de celle de quasicristaux [82].

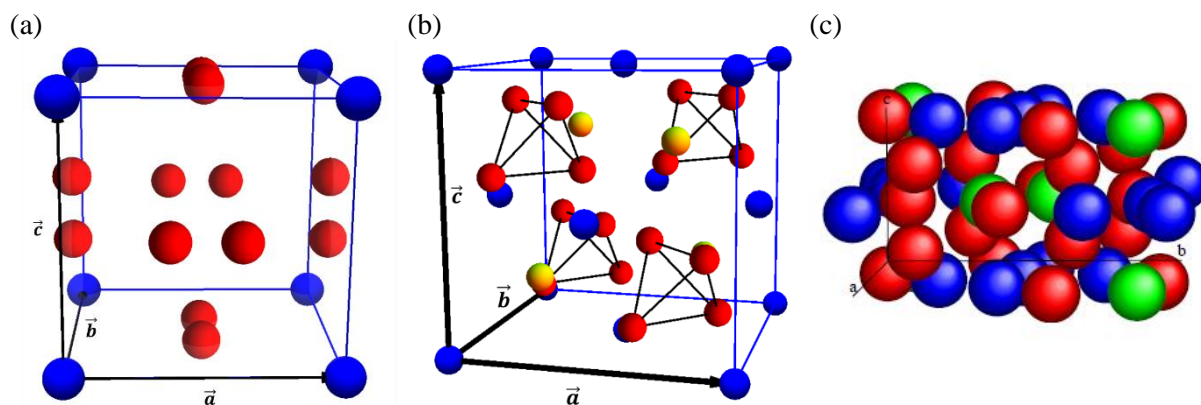


Figure 4.9 : Phases A15, C15 et σ .

Dans les phases TCP, tous les sites ne sont pas équivalents, en d’autres termes toutes les micelles n’ont pas le même nombre de coordinance. La souplesse de la couronne leur permet d’adopter des géométries différentes selon le site occupé. Par exemple, dans la structure A15, les environnements des sites sont différents, soit sphériques soit légèrement elliptiques.

L’arrangement des colloïdes mous peut conduire à des structures très complexes comme pour les atomes. Les diverses contributions énergétiques qui conduisent à la formation de ces phases ne sont pas encore totalement connues. Nous allons présenter dans la partie qui suit comment sont interprétés les structures formées par les micelles et les dendrimères.

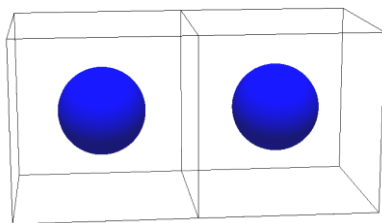
4.4 Structure d’équilibre du supracristal formé par les colloïdes mous

4.4.1 Entropie de configuration du cœur

Le supracristal peut être vu comme un empilement de polyèdres dans lesquelles la partie indéformable et impénétrable des colloïdes est inscrite. On appelle ces polyèdres cellules de Voronoï. Le nombre de faces du polyèdres correspond au nombre de voisins (coordinance) Z de la particule.

Les structures cubiques à faces centrées et cubiques centrées peuvent être vues comme respectivement l’empilement de dodécaèdres rhombiques (Figure 4.10) et d’octaèdres tronqués. Contrairement aux phases FCC et BCC, les structures TCP sont composés d’au moins deux sites différents. C’est pourquoi ces structures sont principalement observées dans les alliages ou pour des colloïdes de tailles différentes. L’un des sites est un dodécaèdre pentagonal (Z_{12}), les autres ont 14, 15 ou 16 voisins. Leur cellule de Voronoï est un dodécaèdre pentagonal auquel on a inséré 2, 3 ou 4 hexagones. On nommera par la suite ces polygones Z_{14} , Z_{15} et Z_{16} en référence aux nombres de voisins.

(a)



(b)

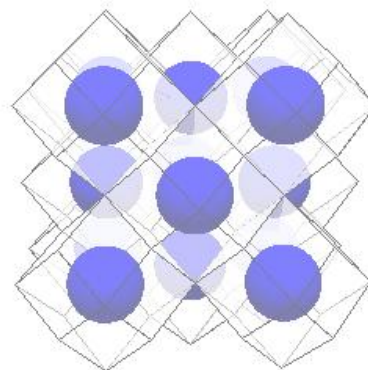


Figure 4.10 : Les structures cubiques simples et à faces centrées sont respectivement l’empilement de cubes (a) et de dodécaèdres rhombiques (b).

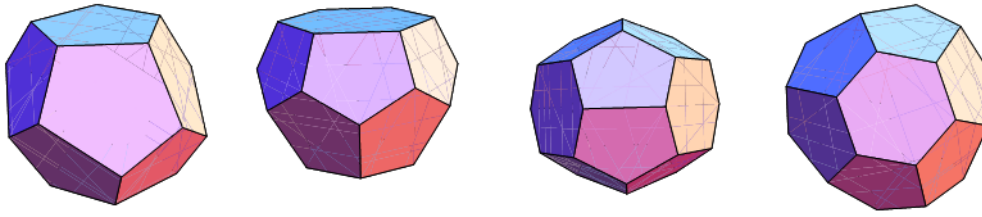


Figure 4.11 : Cellules de Voronoï des phases TCP, de gauche à droite Z12, Z14, Z15 et Z16.

Tableau 4.2 : Cellules de Voronoï pavant les structures FCC (HCP), BCC, A15, C15 et σ .

Structures	Cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle
FCC	<ul style="list-style-type: none"> • 4 dodécaèdres rhombiques
HCP	<ul style="list-style-type: none"> • 2 dodécaèdres trapézo-rhombiques
BCC	<ul style="list-style-type: none"> • 2 octaèdres tronqués
A15	<ul style="list-style-type: none"> • 2 Z12 • 6 Z14
C15	<ul style="list-style-type: none"> • 8 Z12 • 4 Z16
σ	<ul style="list-style-type: none"> • 10 Z12 • 16 Z14 • 4 Z15

A partir de la partition de l’espace en cellules de Voronoï, on peut calculer l’entropie de configuration du centre de masse des particules à une fraction volumique donnée. L’énergie libre par particule F_{bulk} peut s’écrire

$$F_{bulk} = -k_B T \ln \left(\frac{V_{accessible}}{\lambda^3} \right) \quad (4.5)$$

où $\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$ et $V_{accessible}$ est le volume accessible au cœur dur, il dépend de la forme de la cellule de Voronoï.

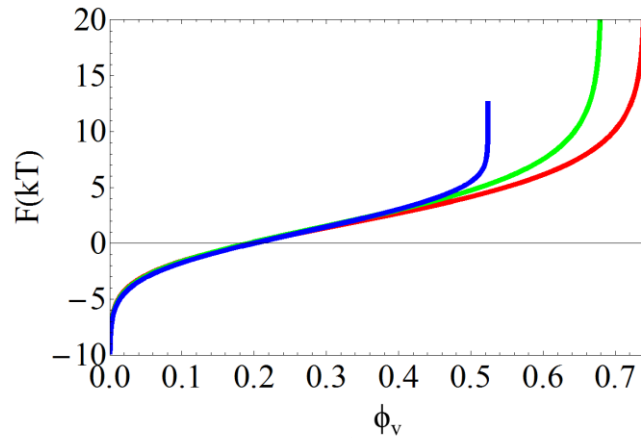


Figure 4.12 : Comparaison de l'énergie libre du centre de masse des particules dans les structures FCC (courbe rouge), BCC (courbe verte), A15 (courbe bleu).

A une fraction volumique donnée, la structure FCC permet de maximiser le nombre de configurations accessibles au centre de masse des particules. Le volume accessible au centre de masse dans la structure A15 est plus faible que dans les structures FCC et BCC.

4.4.2 Entropie des ligands

Ziherl et Kamien [8] ont expliqué l'apparition de la structure A15 par la compétition entre l'entropie de configuration des ligands et celle du cœur. Alors que les structures compactes permettent d'augmenter le nombre de configurations du cœur dur à fraction volumique fixée, les structures moins compactes permettent de maximiser l'entropie de configuration des ligands.

Un moyen de maximiser cette entropie de configuration est de minimiser l'aire de l'interface entre les micelles. Cela revient à chercher la cellule de Voronoï de surface minimale. Ce problème fut posé en 1887 par Kepler qui cherchait comment découper l'espace avec des cellules de volumes égaux tout en ayant la plus petite surface interfaciale. Les structures les plus compactes bien que maximisant le volume accessible aux particules, ne permettent pas de minimiser cette surface. Alors que Kepler avait proposé comme structure à surface minimale la structure BCC formée d'octaèdres tronqués, c'est seulement en 1994 que Weaire et Phelan améliorèrent de 0.3% la surface minimale avec la structure A15 en s'intéressant à la configuration des mousses. Toutefois, le problème de surface minimale n'est pas résolu et d'autres structures peuvent potentiellement vérifier cette condition.

Une structure qui maximise l'entropie de configuration des ligands par rapport aux structures FCC et BCC est donc la structure A15. La compétition entre l'entropie de configuration des ligands et celle du centre de masse peut conduire à une large gamme de structures différentes et non compactes.

En se basant sur la théorie de Flory, Ziherl et Kamien proposent l'énergie libre suivante pour les ligands,

$$F_{surf} = \frac{2l_s N_{lig} k_B T}{e} \quad (4.6)$$

où e est l'épaisseur moyenne de la couronne, l_s est une longueur liée à la perte d'entropie des ligands, N_{lig} est le nombre de ligands recouvrant la particule, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

En effet, pour une brosse de polymère, dans le cas où le nombre de monomère N_m d'un polymère est très grand devant 1, on peut faire une approximation de champ moyen et écrire que l'énergie par unité de volume vaut,

$$f = \frac{1}{2} c_m^2 k_B T \int 1 - e^{-\frac{v(\vec{r})}{k_B T}} d^3 r \quad (4.7)$$

où c_m est la concentration en monomère dans la brosse et $v(\vec{r})$ est le potentiel de champ moyen entre les ligands. L'intégrale correspond au second coefficient du Viriel.

On se place ici dans le cas où les polymères n'interagissent que par répulsion stérique. L'intégrale correspond donc au volume exclu aux ligands, on le notera v_e .

De plus, pour des brosses de polymères de hauteur e où les polymères sont séparés d'une distance d_p , la concentration moyenne de monomères vaut

$$c_m = \frac{N_m}{e d_p^2} \quad (4.8)$$

Nous avons donc

$$f = \frac{1}{2} k_B T \frac{N_m^2}{e^2 d_p^4} v_e$$

Nous intégrons sur le volume du ligand v_{lig} pour obtenir l'énergie libre d'un ligand,

$$F_{ligand} = \int_{v_{lig}} f dv \quad (4.9)$$

$$F_{ligand} = \frac{1}{2} k_B T \frac{N_m^2}{e^2 d_p^4} v_e v_{lig} \quad (4.10)$$

On peut écrire que

$$v_{lig} = e d_p^2 \quad (4.11)$$

Nous obtenons ainsi l'énergie libre d'un ligand en fonction des longueurs caractéristiques du système,

$$F_{ligand} = \frac{k_B T N_m^2 v_e}{2 e d_p^2} \quad (4.12)$$

Si N_{lig} sont greffés, l’énergie libre de la brosse sera égale à

$$F_{brosse} = \frac{N_{lig} N_m^2 v_e k_B T}{2 d_p^2 e} \quad (4.13)$$

En introduisant la longueur $l_s = \frac{N_m^2 v_e}{4 d_p^2}$, nous retrouvons l’équation (4.6).

Dans la description de Zihelr et Kamien, l’aire de la cellule de Voronoï est définie de sorte que les ligands occupent tout l’espace. Par un calcul approximatif, on peut écrire que le volume accessible aux ligands est

$$A_{vor} e = N_{lig} v_{lig} = N_{lig} e d_p^2 \quad (4.14)$$

où A_{vor} est l’aire de la cellule de Voronoï.

$$F_{surf} = \frac{2 A_{vor} l_s k_B T}{e d_p^2}$$

Nous trouvons que l’énergie libre est proportionnelle à la surface interfaciale entre les particules. Minimiser l’énergie libre revient donc bien à minimiser la surface interfaciale.

4.5 Formation de supracristaux – méthode expérimentale

4.5.1 Rappel sur l’estimation de la fraction volumique

Expérimentalement, nous préparons les échantillons par pesée, nous connaissons donc la fraction massique de nanoparticules en suspension. Mais l’organisation des nanoparticules est comme nous l’avons vu dans le cas des sphères dures pilotée par la fraction volumique.

La couronne des nanoparticules étant souple (compressible et étirable), le volume occupé par les objets ne sera pas toujours bien défini contrairement au nombre de nanoparticules par unité de volume.

Cependant, nous avons vu par diffusion des neutrons que lorsque les nanoparticules sont isolées, les ligands forment une couronne dense. La fraction volumique sera calculée en considérant que les nanoparticules sont des sphères dures de rayon $R_c + e$, où R_c est le rayon mesuré par diffusion des rayons X et e est l’épaisseur de la couronne mesurée par diffusion des neutrons (elle est égale à 0.68nm pour les nanoparticules 2C6 et 1.06nm pour les particules 2C12). Nous verrons que lorsque les nanoparticules s’assemblent, la configuration des ligands change dans la structure. La fraction volumique donnée sera apparente et uniquement exacte si le volume moyen occupé par les ligands est le même que lorsque la nanoparticule est isolée.

4.5.2 Evaporation lente en capillaire

4.5.2.1 Composition des suspensions et mode préparatoire

Nous avons réalisé des suspensions de nanoparticules 2C6 de concentrations variant entre 10w% (1v%) et 80w% (33v%) dans le cyclohexane, le toluène, l'heptane, le dodécane, le tétradécane et l'hexadécane. Les nanoparticules se dispersent difficilement à partir de concentrations égales à 40w% (7v%). Nous avons donc procédé à une concentration lente des nanoparticules par évaporation. En amenant lentement le système vers son état d'équilibre, nous espérons aussi éviter la formation d'un état métastable. Le cyclohexane, le toluène et l'heptane sont des solvants volatils, nous sommes partis d'une concentration ϕ_0 inférieure à 35w% (6v%) de nanoparticules dans ces solvants et avons laissé évaporer le solvant jusqu'à atteindre la concentration ϕ_f souhaitée. Nous n'avons pas pu procéder de la même manière avec les suspensions de nanoparticules dans le dodécane, le tétradécane et l'hexadécane car ce ne sont pas des solvants volatils. Pour atteindre la concentration moyenne souhaitée, nous avons d'abord dispersé les nanoparticules dans un mélange de ces solvants et d'heptane puis avons évaporé l'heptane.

Des suspensions (50 μ L) sont préparées dans des piluliers de 2mL. Pour bien disperser les nanoparticules, les suspensions sont vortexées pendant 1min et soniquées pendant 15min tous les deux jours pendant une semaine. L'évaporation se fait *in situ* dans des capillaires plats en verre de 0.1*2mm². Pour accélérer l'évaporation, les capillaires sont placés dans une étuve à 40°C. Nous suivons l'évaporation du solvant au cours du temps par mesure de la masse des capillaires. Une fois que la concentration souhaitée est atteinte les capillaires sont scellés à la flamme et caractérisées par diffusion des rayons X. Les capillaires sont toujours maintenus verticalement et les supracristaux sédimentent au cours du temps. Lorsque l'équilibre de sédimentation est atteint les supracristaux au fond du capillaire sont en équilibre avec une suspension désordonnée.

4.5.2.2 Vitesse d'évaporation

Les capillaires plats ont une hauteur de 10cm. Nous faisons monter la suspension par capillarité sur une hauteur de 4cm. Après évaporation du solvant, la suspension occupe une hauteur comprise entre 5 et 20mm. La vitesse de concentration des nanoparticules dans le solvant dépend de la pression de vapeur saturante de ce dernier. Les vitesses d'évaporation à température ambiante du cyclohexane, de l'heptane et du toluène sont de l'ordre de 4.5mm/jour, 2.5mm/jour et 1mm/jour respectivement. Ces vitesses d'évaporation sont augmentées d'un facteur trois à 40°C. Dans le cas où l'on concentre les nanoparticules dans le dodécane et l'hexadécane par évaporation de l'heptane, la vitesse d'évaporation diminue au cours du temps. Cela est dû à l'entropie de mélange entre le dodécane et l'heptane qui augmente avec la concentration de dodécane.

4.5.2.3 Incertitude sur la concentration finale

L'incertitude sur les masses de nanoparticules et de solvant pesées est de 0.05 mg. Tant que ϕ_v est inférieur à 0.2, l'incertitude sur la fraction volumique reste inférieure à 0.03. Mais une fraction volumique de 0.5 ne peut être donnée qu'avec une incertitude de 0.1. Avec ce mode opératoire, il n'est pas possible d'atteindre la fraction volumique seuil de cristallisation de sphères dures ($\phi_v=0.495$) avec une bonne précision (Figure 4.13).

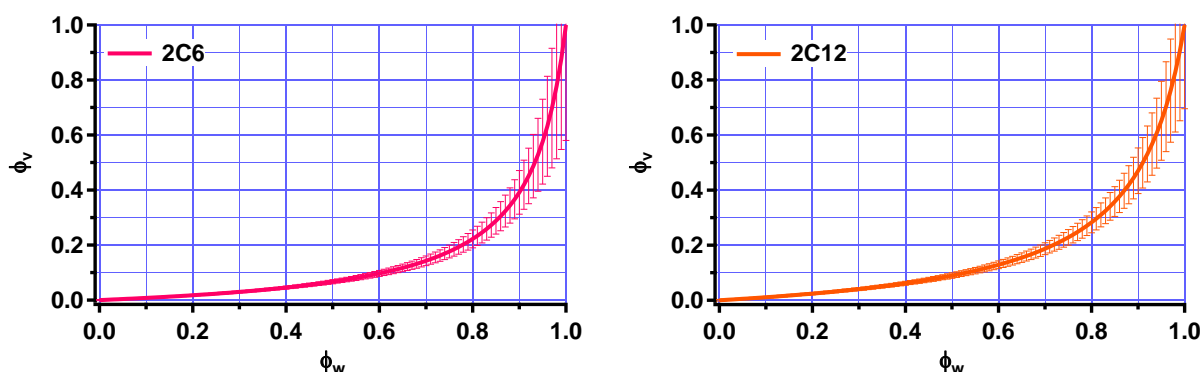


Figure 4.13 : Fraction volumique en fonction de la fraction massique de nanoparticules 2C6 ($D_c = 2.4\text{nm}$ et $e = 0.68\text{nm}$) et 2C12 ($D_c = 2.2\text{nm}$ et $e = 1.06\text{nm}$) dans le dodécane.

Tableau 4.3 : Fractions massiques initiales et finales des nanoparticules 2C6, fraction volumique finale équivalente dans les capillaires plats ainsi que la hauteur finale de suspension dans le capillaire. $D_c = 2.4\text{nm}$ et $e = 0.68\text{nm}$.

ϕ_{w0}	ϕ_{v0}	ϕ_{wf}	ϕ_{vf}	h_f (mm)
0.05	0.007	0.10	0.01	17
0.05	0.007	0.20	0.03	10
0.08	0.01	0.30	0.05	8
0.20	0.03	0.40	0.08	14
0.20	0.03	0.50	0.12	11
0.25	0.04	0.60	0.16	9
0.35	0.07	0.80	0.34	5

Tableau 4.4 : Fractions massiques initiales et finales des nanoparticules 2C12, fraction volumique finale équivalente dans les capillaires plats ainsi que la hauteur finale de suspension dans le capillaire. $D_c = 2.2\text{nm}$ et $e = 1.06\text{nm}$.

ϕ_{w0}	ϕ_{v0}	ϕ_{wf}	ϕ_{vf}	h_f (mm)
0.25	0.07	0.60	0.25	9
0.35	0.11	0.80	0.47	5

4.5.3 Evaporation brutale

L'évaporation a aussi été réalisée avec les mêmes compositions de suspension dans des capillaires plats de $0.1 \times 2 \text{ mm}^2$ ouverts des deux côtés. Le capillaire est maintenu verticalement, ce qui permet d'avoir un contact direct entre la suspension et l'air. Dans cette configuration, l'heptane mélangé au dodécane et à l'hexadécane s'évapore en moins d'un jour à température ambiante, le dodécane s'évapore totalement (ou quasi-totalement) en moins de trois jours. L'hexadécane s'évapore très peu sur l'échelle d'une semaine. Ce mode préparatoire nous permet d'étudier la structure formée par les nanoparticules dans le dodécane à de plus fortes concentrations qu'avec le mode préparatoire précédent.

4.5.4 Mûrissement d'Ostwald

Nous avons enfin procédé à la concentration des nanoparticules dans des gouttes d'émulsion. Le solvant a été choisi de façon à ce que les nanoparticules se concentrent rapidement dans les gouttes. La vitesse de mûrissement dépend principalement de la solubilité du solvant dans l'eau. Selon le solvant utilisé le temps caractéristique pour que les gouttes doublent de tailles diffèrent de plusieurs ordres de grandeur (Tableau 4.5).

Tableau 4.5 : Temps pour que les gouttes doublent de taille en fonction de la nature de l'huile pour un rayon initiale $R_0 = 50 \text{ nm}$.

Solvant	toluène	cyclohexane	heptane	dodécane	hexadécane
$t(R=2R_0)$	11min	1h	13h	1 an	180ans

Pour notre étude, nous avons choisi le toluène et le cyclohexane qui permettent de concentrer les nanoparticules sur l'échelle de quelques jours.

Le second facteur qui peut ralentir voir inhiber le mûrissement d'Ostwald est la concentration en nanoparticules. En effet, la présence de nanoparticules insolubles dans l'eau induit une pression osmotique dans les gouttes qui s'oppose à la pression de Laplace et ralentit le mûrissement. Webster et Cates ont montré comment le mûrissement d'Ostwald peut être inhibé en ajoutant une fraction de molécules insolubles dans des gouttes d'émulsions (cf. partie 2.10.6). Dans notre cas, nous pouvons considérer que les nanoparticules jouent le rôle de ces molécules.

Dans le toluène et le cyclohexane, les nanoparticules 2C12 sont assimilables à des sphères dures. La pression osmotique π peut-être calculée à partir de l'équation de Carnahan-Sterling [38] qui prend en compte le volume exclu aux particules. Cette formule est valable en-dessous de la fraction volumique seuil de cristallisation des sphères dures,

$$\frac{\pi}{\rho k_B T} = \frac{1 + \varphi_v + \varphi_v^2 - \varphi_v^3}{(1 - \varphi_v)^3} \quad (4.15)$$

où φ_v est la fraction volumique de nanoparticules dans les gouttes, ρ est le nombre de nanoparticules par unité de volume, k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

En première approximation, nous supposons que le mûrissement d'Ostwald est bloqué par la présence des nanoparticules si la pression osmotique π s'égale à la pression de Laplace P_L .

$$P_L = \frac{2\sigma V_{sol}}{R} \quad (4.16)$$

où σ est la tension interfaciale entre la goutte et l’eau, V_{sol} est le volume d’une molécule de solvant et R est le rayon de la goutte. Ce rayon varie au cours du temps.

La présence de la pression osmotique dans les gouttes pourrait être un moyen de contrôler la concentration finale en partant de différentes concentrations initiales. Pour une fraction massique initiale de 0.05 ($\varphi_{v0} = 0.012$) et un rayon de goutte initial de 50nm, nous pourrions atteindre une fraction volumique finale de 0.52 (Figure 4.14). En augmentant la fraction massique à 0.2 ($\varphi_{v0} = 0.053$), nous atteindrions une fraction volumique de 0.46. Dans le premier cas, nous serions au-dessus de la fraction volumique seuil de cristallisation des sphères dures et dans le second cas en-dessous.

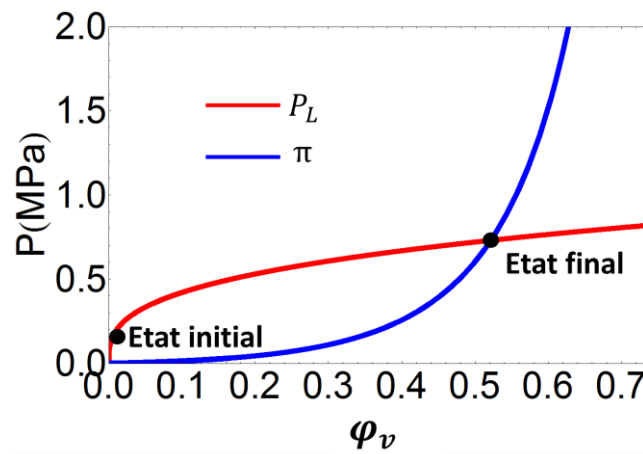


Figure 4.14 : Représentation graphique de la pression de Laplace (courbe rouge) et de la pression osmotique (courbe bleu) en fonction du rayon d’une goutte d’émulsion de rayon initial égal à . $\varphi_{v0} = 0.012$, $\sigma = 5.2\text{mN}$. Le diamètre initial des nanoparticules vaut $D_{app} = 4.4\text{nm}$.

4.6 Observation des supracristaux

Le diagramme de phase des nanoparticules a été étudié par diffusion des rayons X. Les supracristaux sédimentent au cours du temps. Pour avoir un signal suffisamment intense, nous avons mesuré l’intensité diffusée en bas du capillaire plus d’une semaine après l’avoir scellé. Généralement, les clichés de diffraction sont texturés, c’est-à-dire que l’objet diffractant est composé de plusieurs domaines d’orientations différentes. Dans l’hexadécane, il nous est arrivé d’observer des mono-domaines très localisés.

(a)

(b)

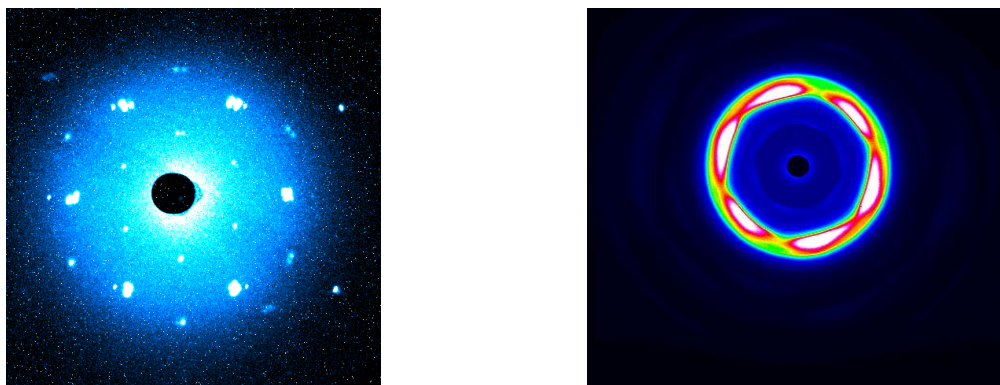


Figure 4.15 : Clichés de diffraction de monocristaux dans l’hexadécane orthogonaux à l’axe (001). Les particules AL213 ($D_c = 2.1\text{nm}$) (a) et AL250 ($D_c = 2.3\text{nm}$) sont à 40w% (8v%) dans l’hexadécane. Images obtenues en bas du capillaire. L’un des capillaires est ouvert des deux côtés (a) et l’autre est scellé en bas.

4.7 Les structures observées

La structure formée par les nanoparticules dépend de trois paramètres, la concentration en nanoparticules, le solvant et le type de nanoparticules (2C6 ou 2C12). Nous avons observé quatre structures. Les structures FCC et BCC qui sont conventionnelles et au moins deux autres phases dont une seule a été clairement identifiée comme une phase hexagonale de grand paramètre de maille baptisée C14 que l’on décrira dans la suite.

La phase FCC apparaît pour les deux types de nanoparticules, alors que la structure BCC est uniquement formée par les particules 2C12 et la structure C14 par les particules 2C6.

4.8 Diagramme de phase des nanoparticules 2C6

Les nanoparticules 2C6 forment principalement les structures FCC et C14 (MgZn_2). Une troisième structure apparaît à température ambiante dans l’hexadécane mais nous ne l’avons pas encore identifiée.

Nous avons répertorié dans les tableaux ci-dessous, les phases que nous avons observées dans le dodécane, le tétradécane, l’hexadécane, l’heptane, le toluène et l’hexadécane ainsi que leurs paramètres de maille a à différentes concentrations (φ_w est la fraction massique, φ_v est la fraction volumique). Nous avons aussi indiqué le diamètre de cœur D_c des nanoparticules car il peut légèrement varier d’un échantillon à l’autre, la distance entre plus proches voisins dans la maille d_{pp} et la distance bord à bord entre plus proches voisins $d_{bord \text{ à } bord}$ (entre la surface des cœurs).

Dodécane**Tableau 4.6 : Structures observées dans le dodécane**

φ_w	<0.4	0.4	0.6	0.8	>0.8 mais indéterminé
φ_v	<0.08	0.08	0.16	0.34	>0.34 mais indéterminé
Structure	Fluide	FCC	FCC	FCC	C14
a (nm)		5.9	5.9	5.9	5.6
D_c (nm)	2.3	2.5	2.4	2.4	2.1
d_{pp} (nm)		4.1	4.2	4.2	2.8
$d_{bord \text{ à } bord}$ (nm)		1.6	1.8	1.8	0.6

Tétradécane**Tableau 4.7 : Structures observées dans le tétradécane**

φ_w	<0.1	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	>0.8
φ_v	<0.01	0.01	0.03	0.08	0.16	0.34	>0.34
Structure	non étudié	FCC	FCC	FCC	FCC	FCC	non étudié
a (nm)		5.7	5.6	5.3	5.2	5.1	
D_c (nm)		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
d_{pp} (nm)		4.1	4.0	3.7	3.7	3.6	
$d_{bord \text{ à } bord}$ (nm)		1.5	1.4	1.2	1.2	1.1	

Hexadécane**Tableau 4.8 : Structures observées dans l'hexadécane**

φ_w	<0.1	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	>0.8
φ_v	<0.01	0.01	0.03	0.08	0.16	0.34	>0.34
Structure	non étudié	FCC	FCC	C14	indéterminée	indéterminée	non étudié
a (nm)		5.6	5.3	6.4	15.3 (réseau cubique) 10.2 (réseau hexagonal)	15.5 (réseau cubique) 10.4 (réseau hexagonal)	
D_c (nm)		2.6	2.5	2.3	2.3	2.3	
d_{pp} (nm)		4.0	3.8	3.2	indéterminée	indéterminée	
$d_{bord \text{ à } bord}$ (nm)		1.3	1.2	0.9	indéterminée	indéterminée	

Heptane / Toluène / Cyclohexane**Tableau 4.9 : Structures observées dans l'heptane, le toluène et le cyclohexane.**

φ_w	<0.8	>0.8 mais indéterminé
-------------	------	-----------------------

φ_v	<0.34	>0.34 mais indéterminé
Structure	Fluide	C14
a (nm)		[6.4-7.3]
D_c (nm)		2.4
d_{pp} (nm)		[3.2-3.7]
$d_{bord \text{ à } bord}$ (nm)		[0.8-1.2]

4.8.1 Fraction volumique seuil de cristallisation des nanoparticules

La fraction volumique seuil de cristallisation dépend du solvant dans lequel les nanoparticules sont dispersées. Dans le dodécane, elle se situe aux alentours de 40w% (8v%). Dans le tétradécane et l'hexadécane, elle est inférieure à 10w% (1v%) mais elle n'est pas connue précisément. Dans le toluène, le cyclohexane et l'heptane, elle est supérieure à 80w% (34v%) mais là encore nous ne pouvons pas donner de valeur précise.

Dans les plus longs alcanes (dodécane, tétradécane et hexadécane) où les supracristaux se forment à de très faibles fractions volumiques, la première structure qui apparaît est cubique à faces centrées. A de plus fortes concentrations, les nanoparticules adoptent la structure C14. Dans l'heptane, le toluène et le cyclohexane, nous ne contrôlons pas la concentration en nanoparticules, nous n'avons observé à fortes concentrations que la structure C14.

4.8.2 Evolution de l'arrangement des nanoparticules dans le dodécane, le tétradécane et l'hexadécane

A une même concentration, l'arrangement des nanoparticules dans les trois plus longs alcanes se différencie soit par le paramètre de maille, soit par la nature de la structure formée.

Dans les trois solvants, la structure FCC se forme aux plus petites concentrations. Elle persiste dans le dodécane et le tétradécane jusqu'à 80w% (34v%). Nous avons constaté que la structure FCC disparaît à plus forte concentration dans le dodécane, et que les nanoparticules se réarrangent pour former la structure C14 (MgZn_2). Dans l'hexadécane, la transition FCC / C14 a lieu à plus faible concentration (40w%-8v%). Mais elle laisse place ou coexiste dès (60w%-16v%) avec une autre structure qui se distingue par l'apparition de deux pics à plus petits vecteurs d'onde (0.07 et 0.08 \AA^{-1}). Cette dernière structure n'apparaît pas dans les autres solvants et n'a pas encore été identifiée.

Le paramètre de maille de la structure cubique à faces centrées dépend de deux paramètres : la nature du solvant et la concentration (Figure 4.16). Pour une même concentration, il diminue lorsque la longueur de l'alcane augmente. Dans un même solvant, l'augmentation de la concentration s'accompagne d'une diminution du paramètre de maille (cela se traduit par un décalage des pics de Bragg vers les grands angles (Figure 4.17)). Cependant, dans le dodécane, l'effet de la concentration est contraire, mais cela peut être dû à la différence de diamètre de cœur des nanoparticules (2.5nm à 40w% (8v%) et 2.4nm à 60w% (16v%) et 80w% (34v%)).

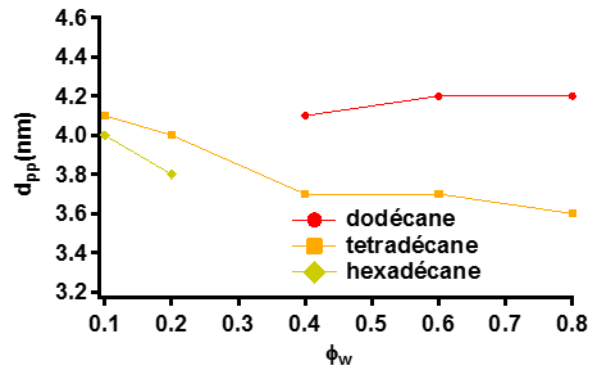


Figure 4.16 : Distance entre plus proches voisins dans les structures formées par les nanoparticules 2C6 dans le dodécane, le tétradécane et l’hexadécane entre 10w% (1v%) et 80w% (34v%).

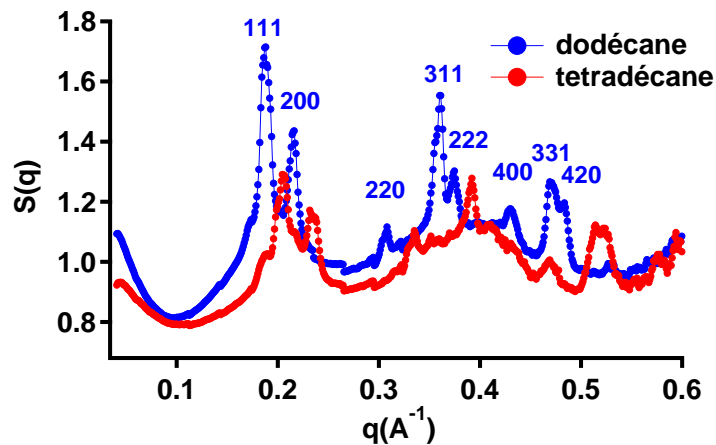


Figure 4.17 : Facteur de structure des nanoparticules 2C6 AL285 $D_c = 2.5\text{nm}$, $e = 0.7\text{nm}$ à 40w% (8v%) dans le dodécane (bleu) et dans le tétradécane (rouge). Les nanoparticules forment une structure FCC.

4.9 Organisation des nanoparticules 2C12

Les nanoparticules 2C12, contrairement aux particules 2C6 ne forment pas de supracristaux en-dessous de 80w% (47v%) et ce quel que soit le solvant. Dans l’incapacité d’atteindre des fractions volumiques précises au-dessus de 33v% en capillaire, notre objectif était d’atteindre ces concentrations en émulsion en jouant sur la pression osmotique des gouttes. En partant de 5w% (1v%) ou 20w% (5v%), nous nous attendions à aboutir à des concentrations finales respectives de 56v% et 42v%. Cependant, expériences faites, bien que le mûrissement soit ralenti en partant d’une plus forte concentration initiale, le même état final est atteint pour ces deux émulsions. A la fin du mûrissement, les nanoparticules de 2.2nm de cœur forment une structure BCC de paramètre de maille égal à 4.4nm.

Par conséquent, cette méthode ne nous permet pas de connaître la concentration en nanoparticules à chaque instant dans les gouttes. Cependant, nous pouvons tout de même suivre les transitions de phases du système au cours du temps. Principalement, dans le toluène et le cyclohexane où les supracristaux apparaissent en quelques jours et dans l'heptane en quelques semaines. Dans le dodécane et l'hexadécane, les nanoparticules s'assembleraient après plusieurs mois ou années, l'étude n'a donc pas été conduite avec ces solvants.

Quel que soit le solvant (toluène, heptane ou cyclohexane), nous avons observé le même état final que mentionné précédemment une fois le mûrissement d'Ostwald terminé : les nanoparticules de 2.2nm de cœur forment une structure BCC de paramètre de maille égal à 4.4nm. Après évaporation totale (quasi-totale) du dodécane en capillaire, nous retrouvons la même structure et le même paramètre de maille. Par conséquent, la méthode expérimentale et les solvants n'ont pas d'influence sur la structure finale.

4.9.1 Fraction volumique seuil de cristallisation des nanoparticules

Dans le toluène, l'organisation des nanoparticules survient entre 41h et 55h de maturation (Figure 4.18). Nous avons vu dans le chapitre précédent que les nanoparticules 2C12 n'interagissent que par répulsion stérique dans le toluène et le cyclohexane. Nous pouvons donc modéliser l'intensité diffusée par celles de sphères dures sans interactions autres que stériques. Nous nous limitons à $q > 0.14\text{\AA}^{-1}$ car le signal des gouttes d'émulsions prédomine sur celui des nanoparticules aux petits angles. A $t=55\text{h}$, nous ajoutons la contribution des supracristaux en équilibre avec le fluide de sphères dures.

L'intensité diffusée s'exprime de la façon suivante,

$$I(q) = F(q)[I_{HS}S_{HS}(q, D_{app}, \varphi_{vHS}) + I_{SC}S_{FCC}(q, a, L_c)] \quad (4.17)$$

S_{HS} est le facteur de structure de sphères dures, il permet de modéliser les corrélations entre les nanoparticules dans la phase fluide. Il dépend de D_{app} , la plus petite distance d'approche entre les nanoparticules et de φ_{vHS} , leur fraction volumique. Les pics de Bragg sont modélisés par le facteur de structure S_{FCC} qui dépend de la largeur des supracristaux L_c et du paramètre de maille. Les poids des deux facteurs de structures I_{HS} et I_{SC} dépendent du nombre de nanoparticules en suspension ayant cristallisé. L'intensité est modulée par le facteur de forme des nanoparticules $F(q)$.

Avec ce modèle, nous trouvons qu'après 41h, les gouttes contiennent en moyenne 43v% de nanoparticules et au bout de 55h, les supracristaux sont en équilibre avec une suspension désordonnée à 48v%. La fraction volumique seuil de cristallisation se situe donc aux alentours de 0.48 dans le toluène. D'après la modélisation, la distance minimale d'approche entre les nanoparticules dans la phase fluide est de 2.0nm soit légèrement inférieur à l'épaisseur de la couronne lorsque les nanoparticules sont isolées.

Dans la phase solide, $a = 6.3\text{nm}$ et $L_c = 80\text{nm}$.

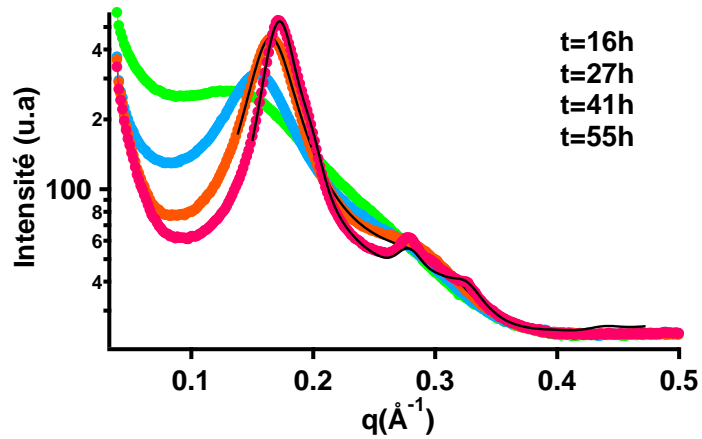


Figure 4.18 : Intensité diffusée par les nanoparticules 2C12 AL240 ($D_c = 2.2\text{nm}$) en suspension dans des gouttes d'émulsions gonflées au toluène après 16h, 27h, 41h et 55h de maturation. La courbe noire correspond à la modélisation par un fluide composée de sphères dures (en équilibre avec des supracristaux à $t=55\text{h}$).

4.9.2 Evolution de la structure au cours du temps

La structure formée par les nanoparticules évolue au cours du temps. Dans le cyclohexane, la première structure qui apparaît est cubique à faces centrées. Au cours du mûrissement, le paramètre de maille a diminue jusqu'à atteindre la valeur de 6.2nm . La structure FCC coexiste alors avec la structure BCC ($a = 4.9\text{nm}$). L'état final est atteint lorsque le paramètre de maille de la structure BCC atteint la valeur de 4.4nm pour des nanoparticules de 2.2 nm de cœur.

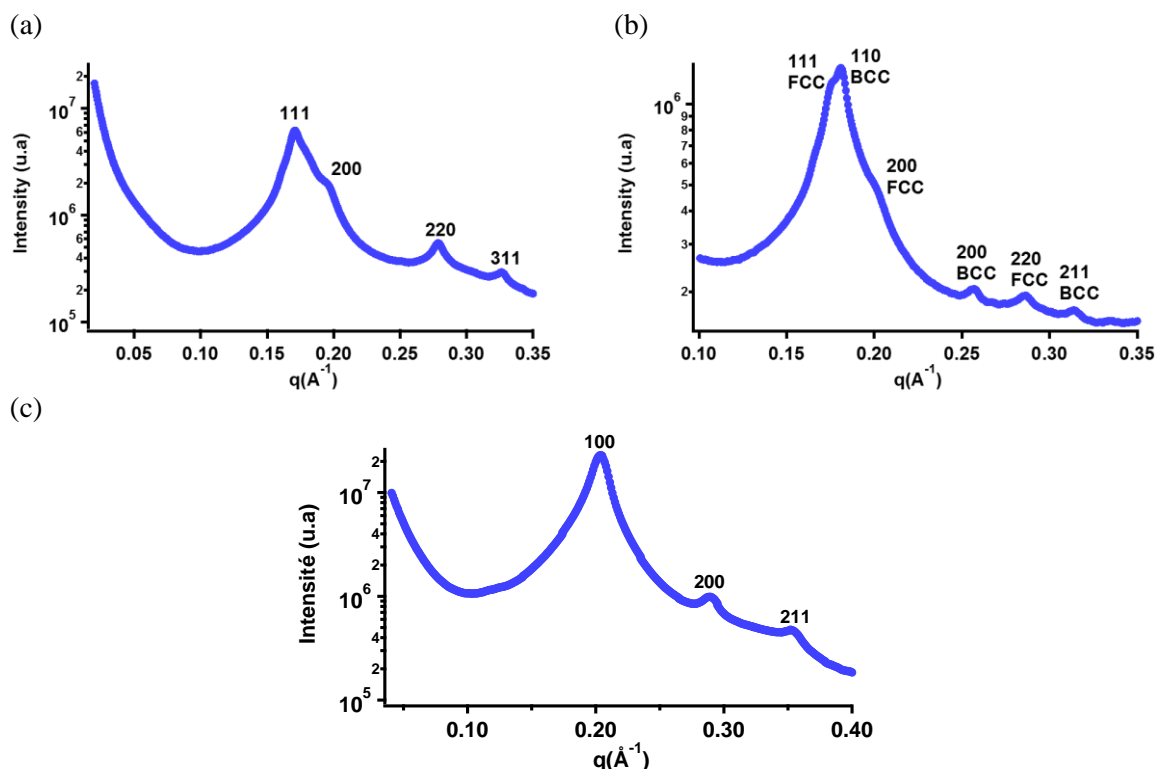


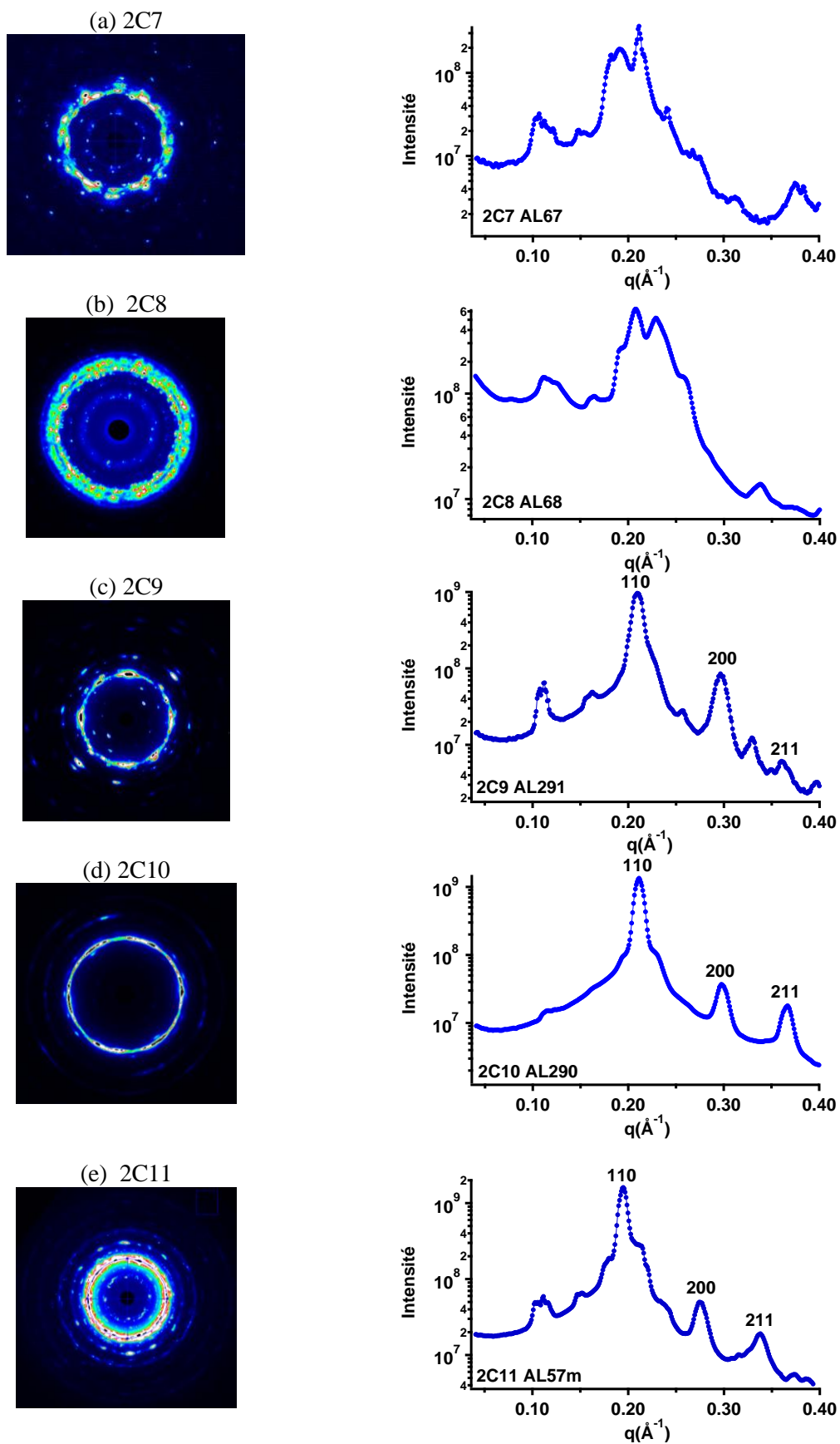
Figure 4.19 : Intensité diffusée par l'émulsion EAL240 dans le cyclohexane après 8 jours (a et b) et 9 mois de maturation (c). Les nanoparticules sont initialement à 5w% (1v%) (a) et 20w% (5v%) (b et c) dans le cyclohexane.

4.10 Effet de la taille des ligands sur la structure finale à forte concentration

Aux fortes concentrations, les nanoparticules 2C6 forment la phase C14 et les nanoparticules 2C12 la phase BCC. Nous avons étudié ce qu'il se passe dans le régime intermédiaire, lorsque les nanoparticules sont greffées de ligands comportant entre 6 et 12 atomes de carbone. Les supracristaux ont été formés dans des capillaires plats de $0.1 \times 2 \text{ mm}^2$. Nous sommes partis d'une suspension dans le cyclohexane à 30w% et avons totalement évaporé le solvant. La quantité de solvant pouvant rester dans le capillaire n'est pas mesurable. Les clichés de diffraction ont été réalisés au fond du capillaire.

Les nanoparticules 2C7 et 2C8 forment comme les nanoparticules 2C6 une phase C14 (Figure 4.20 a et b). Lorsque les ligands sont composés de 9, 10 et 11 carbones, la phase C14 persiste mais en coexistence avec la phase BCC (Figure 4.20 c,d et e). Lorsque les ligands sont composés de 12 carbones, la structure C14 disparaît (Figure 4.20 f).

Les pics de la phase BCC sont plus larges que ceux de la phase C14, ce qui nous permet de distinguer les deux structures lorsqu'elles coexistent en suspension. Les supracristaux de nanoparticules 2C9 font respectivement 300nm et 100nm dans les phases C14 et BCC.



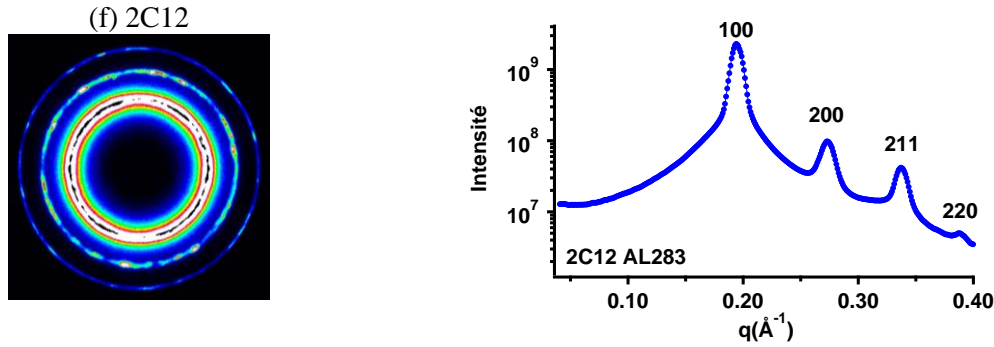


Figure 4.20 : Spectres de diffraction de supracristaux de nanoparticules 2C7 AL67 $D_c = 2.44\text{nm}$ (a), 2C8 AL66 $D_c = 1.98\text{nm}$ (b), 2C9 AL291 $D_c = 2.28\text{nm}$ (c), 2C10 AL290 $D_c = 2.10\text{nm}$ (d) et 2C11 AL57m $D_c = 2.28\text{nm}$ (e) et 2C12 AL283 $D_c = 2.15\text{nm}$ (f). Les raies de la structure BCC sont indexées.

4.11 Premières mesures en température

Nous avons fait des premiers tests pour étudier l’effet de la température sur l’organisation des nanoparticules 2C6.

4.11.1 Conditions expérimentales

Les mesures ont été effectuées sur 9 échantillons et les vitesses de variation de la température n’étaient pas contrôlées. Des mesures supplémentaires pourront être faites sur l’ensemble des échantillons et pour des variations plus ou moins rapides de la température pour compléter ces premiers résultats.

Les spectres de diffraction ont été réalisés dans l’ordre, à 20, 10, 30, 40 et 70°C. Nous avons terminé par une deuxième mesure à 20°C pour vérifier la reproductibilité du diagramme de phase en température. Nous noterons dans la suite ces températures T1, T2, T3, T4, T5 et T6.

4.11.2 Effet de la température

L’augmentation de la température conduit à la disparition des supracristaux formés à 40w% (8v%) dans le dodécane et 80w% (34v%) dans le tétradécane.

Dans le tétradécane, de 10 à 40°C, l’intensité des pics de Bragg diminue et le paramètre de maille augmente légèrement (petit décalage des pics de Bragg vers les grands angles). A 70°C, la dissolution des supracristaux est totale (Figure 4.21).

Dans l’hexadécane, à 80w% (34v%), les supracristaux ne disparaissent pas totalement mais on observe tout de même un changement de structure à 70°C. On passe d’une grande maille (présence de pics à de très petits vecteurs d’onde) à une structure FCC ($a = 5.6\text{nm}$) (Figure 4.22).

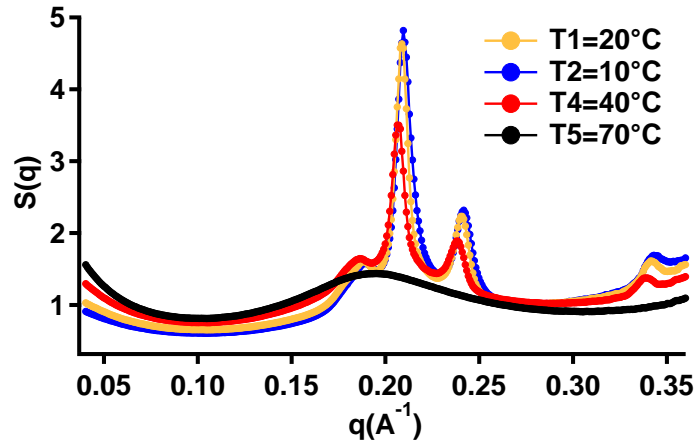


Figure 4.21 : Facteurs de structures des nanoparticules AL285 ($D_c = 2.5\text{nm}$) à 80w% (33v%) dans le tétradécane.

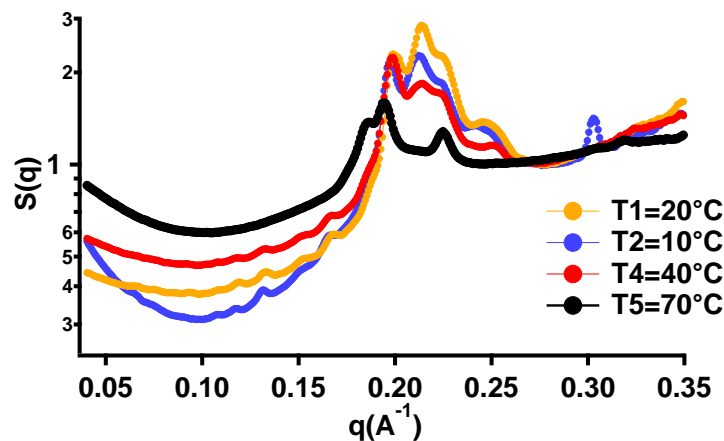


Figure 4.22 : Facteurs de structure des nanoparticules AL250 ($D_c = 2.3\text{nm}$) à 80w% (33v%) dans l’hexadécane.

4.11.3 Retour à 20°C

Lorsque nous revenons à 20°C. Nous reformons dans le tétradécane la même structure avec un paramètre de maille légèrement plus grand (léger décalage des pics de Bragg vers les grands angles) (Figure 4.23 a et b). Dans l’hexadécane, les raies aux petits angles ne sont plus visibles. Il faut peut-être plus de temps pour que la structure puisse se reformer totalement (Figure 4.23 c et d).

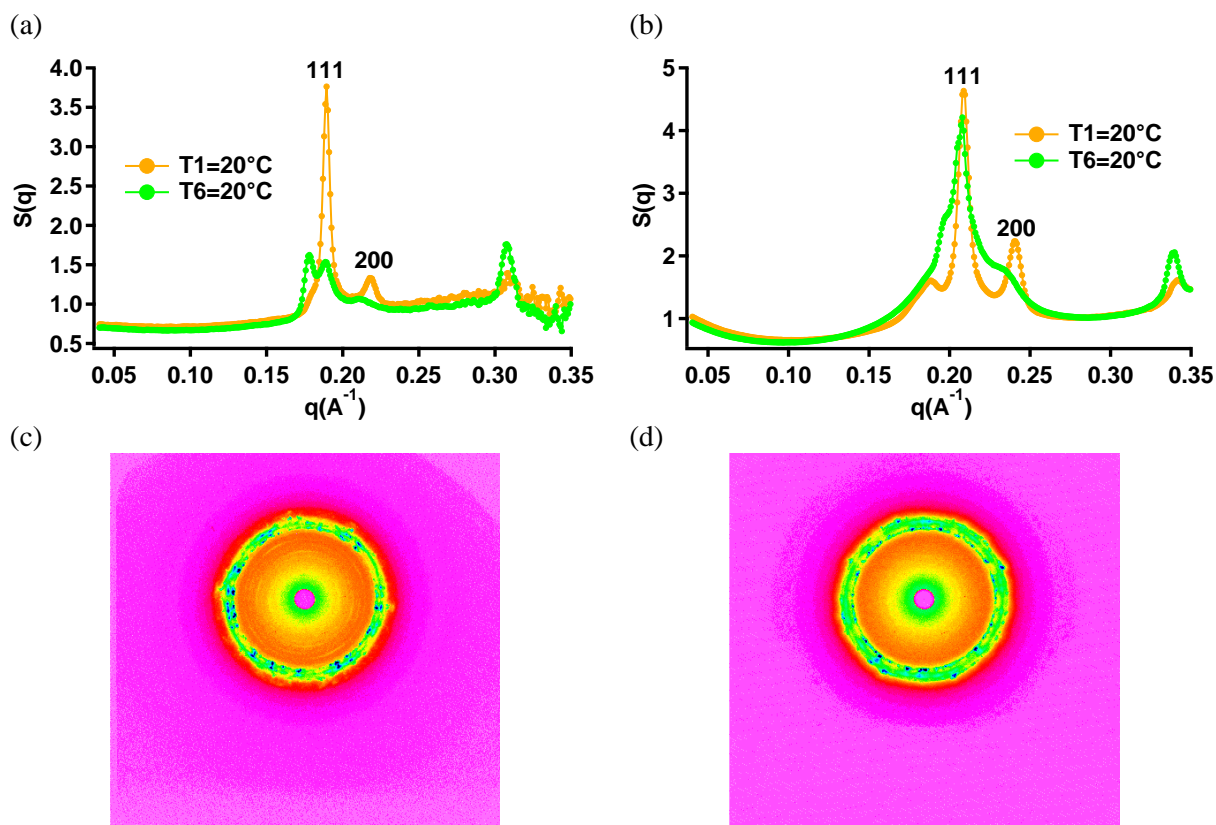


Figure 4.23 : Facteurs de structure des nanoparticules AL285 ($D_c = 2.5\text{nm}$) à 10w% (1.3v%) dans le tétradécane (a), 80w% (33v%) dans le tétradécane (b). Clichés de diffraction des nanoparticules AL250 ($D_c = 2.3\text{nm}$) à 80w% (33v%) dans l’hexadécane lors de la première mesure à 20°C (c) et la seconde mesure à la même température après être monté à 70°C (d).

4.11.4 Métastabilité dans le dodécane

Dans le dodécane, entre 40w% (8v%) et 80w% (34v%), nous ne percevons pas toujours des supracristaux à température ambiante. Lorsque les nanoparticules s’ordonnent, elles forment une phase FCC dont le paramètre de maille $a = 5.9\text{nm}$.

L’étude en température nous a montré que les nanoparticules dans le dodécane ne sont pas toujours dans leur état d’équilibre thermodynamique. Lors de la première mesure à 20°C nous avons observé un faible pic en $q = 0.169\text{\AA}^{-1}$ (Figure 4.24). Nous ne pensons pas que ce pic soit lié à une structure FCC car la fraction volumique du solide serait trop faible (47v%) : on s’attend à ce que cette fraction volumique soit supérieure à 0.55 (fraction volumique du solide formée par des sphères dures en équilibre avec un fluide). Toutefois, avec ce seul pic, nous ne pouvons pas identifier la structure cristalline. En descendant à 10°C , des supracristaux supplémentaires organisés dans une structure FCC de paramètre de maille $a = 5.9\text{nm}$ se forment. Cette structure disparaît à 30°C . Lors du retour à 20°C alors que le pic à 0.169\AA^{-1} a disparu, nous retrouvons la structure FCC. Il est donc possible que certaines phases se forment à cause de cinétiques trop rapides et que les nanoparticules n’aient pas le temps de trouver leur état d’équilibre. Des études plus approfondies en température avec des

refroidissements plus ou moins rapides sont nécessaires pour distinguer les états stables des états métastables.

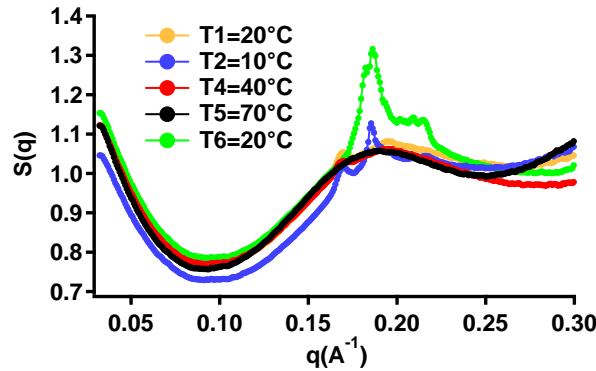


Figure 4.24 : Facteurs de structure des nanoparticules AL285 ($D_c = 2.5\text{nm}$) à 40w% (7.5v%) dans le dodécane, à 20°C (orange), 10°C (bleu), 40°C (rouge). Le retour à 20°C correspond à la courbe verte.

4.12 Description de la structure C14

La structure hexagonale C14 ou MgZn_2 est une structure de Frank et Kasper. Elle est constituée de l'empilement de plans hexagonaux et kagomés (Figure 4.25).

Cette structure est l'équivalent de la structure cubique C15 (Figure 4.9) comme la structure HCP est équivalente à la structure FCC.

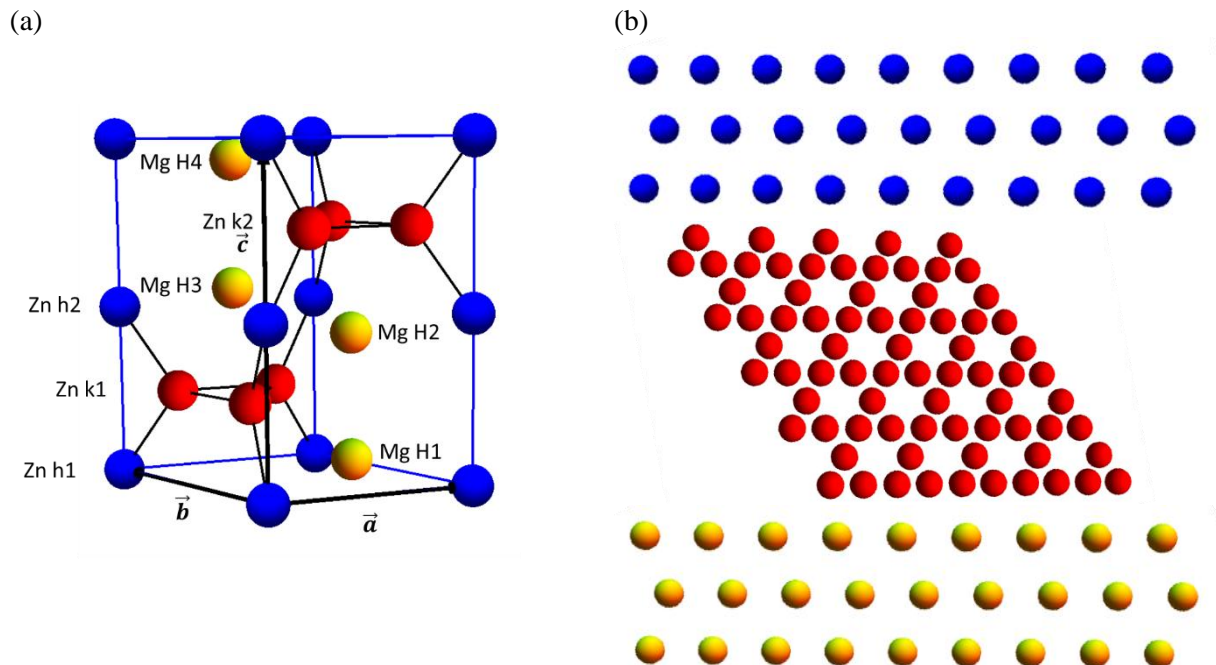


Figure 4.25 : Maille de la structure C14 (MgZn_2) (a). Plans hexagonaux formés par les particules Zn (bleu) et Mg (jaune) et plan à structure kagomé formé par les particules Zn (rouge) (b). \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont les vecteurs de base du réseau hexagonal. Dans la structure C15, les plans hexagonaux et kagomés sont orthogonaux à la direction $[111]$.

Soit a le paramètre de maille de la structure C14 et c la hauteur de la maille, $c = 2\sqrt{\frac{2}{3}}a$.

Les atomes Zn forment des plans hexagonaux en $z = 0$ et $z = c/2$ et des plans kagomés en

$z = c/4$ et $z = 3c/4$. Les trous des réseaux kagomés se situent en $\begin{pmatrix} 1/3 \\ 2/3 \\ 3/4 \end{pmatrix}_{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})}$ et $\begin{pmatrix} 2/3 \\ 4/3 \\ 1/4 \end{pmatrix}_{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})}$. Les

atomes Mg se trouvent à une distance de $3c/16$ de part et d'autre de ces trous (**Figure 4.25**).

Les environnements des atomes Zn et Mg sont différents :

- Les atomes Mg ont 16 voisins : 4 Mg, 9 Zn dans les couches kagomés et 3 Zn dans les couches hexagonales.
- Les atomes Zn des couches kagomés ont 12 voisins : 6 Mg, 4 Zn dans les couches kagomés et 2 Zn dans les couches hexagonales.
- Les atomes Zn des couches hexagonales ont 12 voisins : 6 Mg et 6 Zn dans les couches kagomés.

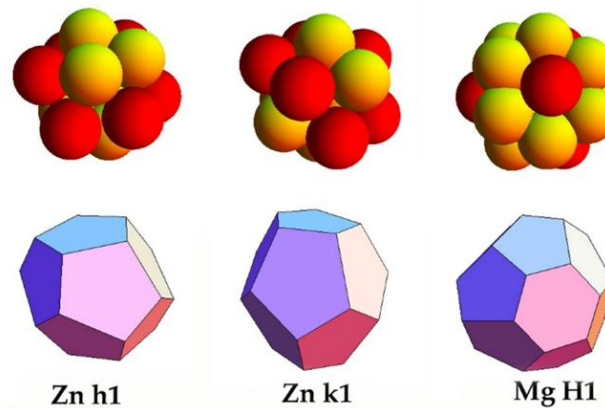


Figure 4.26 : Les plus proches voisins (haut) des atomes Zn h1, Zn k1 et Mg H1 (prototype MgZn_2) et leur cellule de Voronoi (bas). Les atomes Zn ont 12 plus proches voisins (Z12) (icosaèdre) et les atomes Mg en ont 16 (Z16). Les plus proches voisins Z12 sont en jaune et Z16 en rouge. Les plus proches voisins Z12 pour Zn h1 forment un anneau de 6 Z16 en configuration « chaise » entre deux triangles de Z12. Les plus proches voisins de Zn k1 forment un anneau de 6 Z12 en configuration « bateau » entre deux et quatre Z12. Les plus proches voisins de Mg ont quatre Z16 et deux Z12. Les sites Z12 sont connectés entre eux dans un réseau wurtzite par un réseau nommé de Frank et Kasper.

Cette structure n'a jamais été observée dans les systèmes formés de colloïdes monodisperses. Toutefois, elle est analogue à la structure C15 formée par les micelles inverses.

4.13 Justification de l’arrangement des nanoparticules en structure C14

4.13.1 Par diffraction des rayons X

La structure C14 se forme dans le dodécane, le toluène, l’heptane et le cyclohexane à plus de 80w% (34v%), mais la concentration seuil exacte n’est pas connue. Dans l’hexadécane, elle apparaît à de plus faibles concentration (40w%-8v%).

La diffraction des rayons X est la technique la plus adaptée pour déterminer une structure. Elle permet entre autre de sonder un grand nombre d’objet et d’avoir ainsi une bonne statistique. Nous rappelons, qu’en diffraction, la position du premier pic dépend du paramètre de maille, le rapport entre la position des pics est relié à la nature de la maille et le rapport entre leurs intensités au motif.

Après évaporation du cyclohexane, le spectre de diffraction des nanoparticules 2C6 ($D_c = 2.4nm$), comporte des pics de Bragg aux vecteurs d’onde q_i suivants,

$q_i(A^{-1})$	0.106	0.112	0.12	0.155	0.184	0.199	0.216	0.22	0.225
q_i/q_1	1.00	1.06	1.13	1.46	1.74	1.88	2.04	2.08	2.12
indexation (hkl)	100	002	101	102	110	103	112	201	004

- Maille élémentaire

D’après les rapports q_i/q_1 , nous pouvons déduire que les nanoparticules 2C6 sont organisées dans une maille hexagonale, dont la hauteur c est reliée au paramètre de maille a par la relation suivante,

$$c = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} a = 1.63a \quad (4.18)$$

- Paramètre de maille

La position du premier pic, nous permet de calculer le paramètre de maille a qui est ici égal à 6.8nm.

Sur l’ensemble des échantillons sondés, nous avons mesuré des paramètres de maille compris entre 6.4 et 7.3nm.

- Motif

Le motif de la structure recherchée doit vérifier deux conditions :

- Pour les paramètres de maille mesurés, la distance entre plus proches voisins doit être comprise entre 2.4 et 4.1nm (les nanoparticules sont en contact et les cœurs ne peuvent pas fusionner, mais les ligands peuvent se comprimer et s’interpénétrer). Les relations

entre le paramètre de maille et la distance entre plus proches voisins sont donnés dans l'annexe « Description des structures ».

- Les rapports d'intensité entre les pics doivent concorder avec ceux mesurés expérimentalement

La maille de la structure hexagonale compacte vérifie la relation $\frac{c}{a} = 1.63$. Mais, la distance entre plus proches voisins égale au paramètre de maille $a = 6.8nm$ ne permet pas aux nanoparticules de se toucher dans la maille.

En matière molle, les principales structures formées par des sphères monodisperses sont les structures HCP, FCC, BCC, A15, C15 et σ .

Pour déterminer la structure formée par les nanoparticules 2C6, nous avons dans un premier temps procédé par analogie. Nous avons considéré que notre système est proche des micelles inverses formés d'un cœur d'eau dur et d'une couronne molle hydrophobe. Ces particules forment à forte concentration par ces particules la structure de Frank et Kasper C15. Cette structure est cubique mais elle présente un analogue hexagonal composé des mêmes types de cellules de Voronoï (elles ont la même compacité, l'analogie est équivalente à celle que l'on peut faire entre les structures FCC et HCP). La maille de la structure C14 vérifie la relation $\frac{c}{a} = 1.63$ et pour une maille de 6.8nm, la distance entre plus proches voisins est de 3.4nm. Les nanoparticules seraient en contact et les ligands interpénétrés et/ou comprimés. Cette structure vérifie donc la première condition.

Pour conforter cette hypothèse, nous avons comparé les intensités des pics de la structure C14 à celles mesurées expérimentalement.

Les supracristaux sont en équilibre avec des nanoparticules désordonnées, l'intensité diffusée s'écrit donc de la façon suivante,

$$I(q) = I_{fluide}(q) + I_{SC}(q) \quad (4.19)$$

où I_{fluide} est l'intensité diffusée par les nanoparticules désordonnées et I_{SC} est l'intensité diffusée par les nanoparticules ordonnées.

Nous avons approximé les interactions des nanoparticules dans la phase fluide par une répulsion purement stérique qui reproduit correctement le facteur de structure de la phase fluide dans la gamme de q où sont situés les pics de la phase ordonnée et donc :

$$I_{fluide}(q) = C_{fluide} F(q) S_{HS}(q, D_{HS}, \varphi_{vHS})$$

où C_{fluide} est un coefficient dépendant du nombre de particules dans la phase fluide, $F(q)$ est le facteur de forme des nanoparticules, S_{HS} est le facteur de structure de sphères dures, D_{HS} est la plus petite distance d'approche entre les nanoparticules dans la phase fluide et φ_{vHS} la fraction volumique de sphères dures.

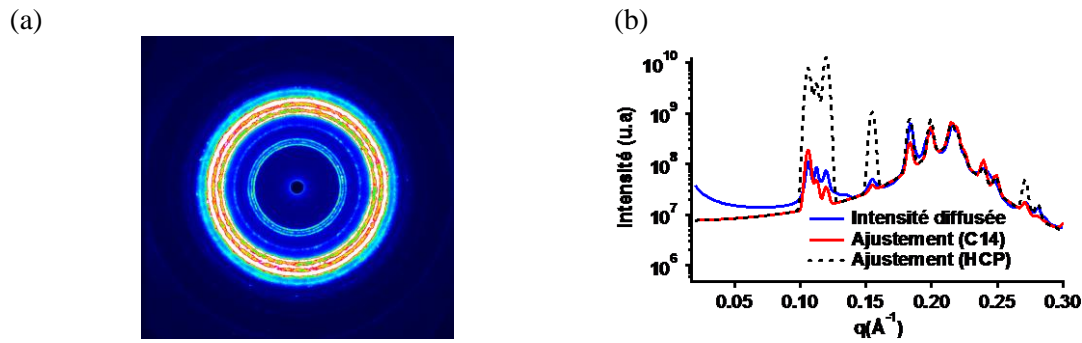
L'intensité diffusée par une poudre de supracristaux de taille finie peut s'approximer sous la forme suivante,

$$I_{SC}(q) \approx \frac{C_{SC} F(q)}{q^2} \sum_{h,k,l} f_{hkl} \exp\left(-L_c \left(\frac{q - q_{hkl}}{2\pi}\right)^2\right), (h, k, l) \in \mathbb{N}$$

où C_{SC} est un coefficient dépendant du nombre de particules et L_c est le diamètre du supracristal. La position des pics de Bragg q_{hkl} dépend du paramètre de maille a et de la nature de la maille. Le facteur f_{hkl} dépend du motif formé par les nanoparticules dans la maille. Il est donné dans l’Annexe « Description des structures » pour les différentes structures cubiques et hexagonales mentionnées dans ce manuscrit.

Les pics de la structure C14 s’ajustent plutôt bien au spectre expérimental entre 0.2 et 0.3 \AA^{-1} (Figure 4.27-b). Aux petits angles, l’ajustement est moins bon. Cela peut être dû à deux raisons :

- Les intensités des pics ne sont connues que pour des poudres (supracristaux orientés dans toutes les directions) ou pour des monocristaux (supracristal orienté dans une seule direction). Dans notre cas, le signal diffracté n’est pas tout à fait isotrope (Figure 4.27-a) et par conséquent les intensités ne sont pas tout à fait égales à celles diffractées par une poudre.
- Nous avons vu dans le chapitre précédent que dans le fluide, les nanoparticules ne sont pas des sphères dures. On s’attend donc à ce que le facteur de structure théorique ne s’ajuste pas à la courbe expérimentale aux petits angles.



Paramètres de l’ajustement

Fluide		Supracristaux	
D_{HS} (Å)	32.6	a (nm)	6.8
ϕ_{vHS}	0.475	L_c (nm)	350

Figure 4.27 : Cliché de diffraction des nanoparticules 2C6 AL217 ($D_c = 2.4\text{nm}$) après évaporation du cyclohexane (a). Regroupement radial du spectre de diffraction (courbe bleu) et ajustement par le facteur de structure d’une phase C14 (courbe rouge) et HCP (courbe noire) en équilibre avec un fluide à la fraction volumique ϕ_{vHS} . D_{HS} est la distance minimale d’approche des nanoparticules dans le fluide. a est le paramètre de maille et L_c est la largeur d’un supracristal.

4.13.2 Par cryo-microscopie à transmission électronique

Nous avons souhaité compléter ces mesures par de la cryo-microscopie à transmission électronique (cryo-TEM). Cette pratique n’est toutefois pas possible sur les supracristaux formés par évaporation car ils sont trop concentrés.

La cryo-TEM a donc été réalisé sur des supracristaux de nanoparticules 2C6 formés dans le toluène par mûrissement d’Ostwald dans des gouttes d’émulsion. La petite taille des gouttes et

leur faible concentration dans l’eau, en font un système adapté pour être imagé par microscopie électronique.

Cependant, cette technique n’a pas pu être couplée à la diffraction des rayons X car la faible taille des supracristaux conduit à un élargissement des pics de Bragg. En effet, par diffusion dynamique de la lumière (DLS), nous mesurons à la fin du mûrissement que le plus grand nombre de gouttes fait environ 20nm et les plus grosses ont un diamètre moyen de 100nm. Si la structure formée est hexagonale, pour ces tailles, les pics de Bragg se confondent et on ne peut percevoir que l’enveloppe du signal.

Par ajustement de l’enveloppe du signal par une structure C14, nous trouvons que la largeur des supracristaux L_c est égale à 80nm. Or les trois premières raies ne peuvent se distinguer que si L_c est au moins égale à 270nm (Figure 4.28). La trop petite taille des supracristaux ne nous permet pas de déterminer la structure formée par les nanoparticules 2C6 dans les gouttes d’émulsion par diffraction des rayons X.

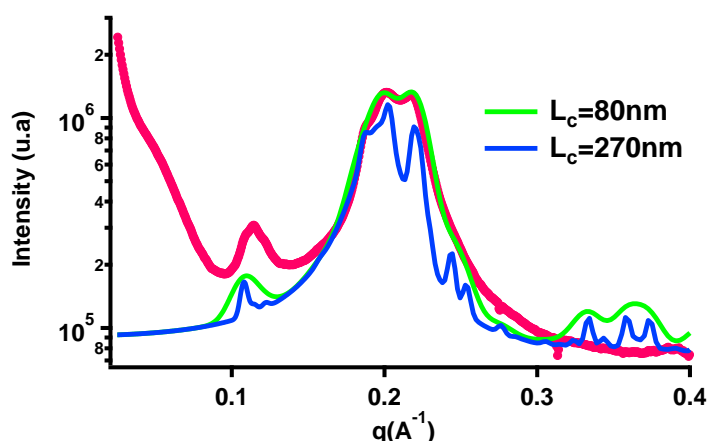


Figure 4.28 : Intensité diffusée par des supracristaux de nanoparticules 2C6 AL115 ($D_c = 2.38\text{nm}$). Les supracristaux sont en équilibre avec des gouttes dans lesquels les nanoparticules ne sont pas ordonnées. Ajustement du facteur de structure du fluide par un diamètre de sphère dure $D_{HS} = 35.2\text{\AA}$ et une fraction volumique $\phi_v = 0.5$. Ajustement par le facteur de structure d’une phase C14 avec $q_{100} = 0.108\text{\AA}^{-1}$ et des largeurs de supracristaux $L_c = 80\text{nm}$ (courbe verte) et $L_c = 270\text{nm}$ (courbe bleu).

Par cryo-microscopie, nous avons observé des structures organisées de nanoparticules (Figure 4.29). La Figure 4.30, nous donne notamment accès au paramètre de maille qui est de 6.4nm et à la distance entre les nanoparticules qui est égale à 3.2nm. Ce qui est en bon accord avec les spectres obtenus par diffraction des rayons X sur les supracristaux obtenus après évaporation des solvants. Cette image est modélisable par la projection des 6 premiers plans de la phase C14 orthogonaux à l’axe (001). Cependant, si les gouttes sont sphériques, le supracristal faisant 20nm, nous devrions observer la projection de 16 plans de la structure (Figure 4.31).

La phase Z (Figure 4.30) qui est une autre structure hexagonale TCP pourrait correspondre à cette projection et ce quel que soit le nombre de plans projetés. Mais elle ne permet pas de reproduire le spectre obtenu par diffractions des rayons X. En effet, le rapport entre l’axe c et a est de 0.99 pour la phase Z, alors que pour la phase C14, il est de 1.63, les pics de diffractions ne sont donc pas situés aux mêmes positions pour ces deux structures.

La phase C14 semble le mieux caractériser notre système. Il est possible que les étapes de préparation des grilles de cryo-TEM conduisent à un aplanissement des gouttes et cela expliquerait pourquoi nous ne voyons pas l'ensemble des plans cristallins sur la Figure 4.30. Il est aussi possible que plusieurs structures coexistent dans des proportions différentes. Il faudrait réaliser plus d'images pour le démontrer. Le processus de vitrification pourrait aussi provoquer des changements de structure.

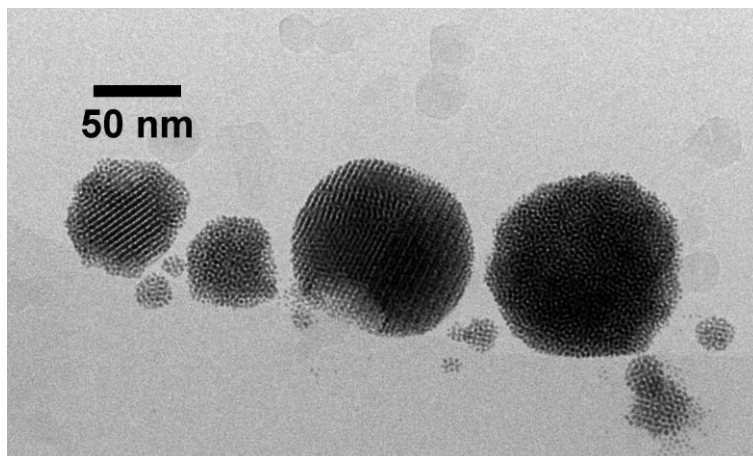


Figure 4.29 : Image obtenue par cryo-microscopie des supracristaux formés par les nanoparticules 2C6 AL302 ($D_c = 2.5\text{nm}$).

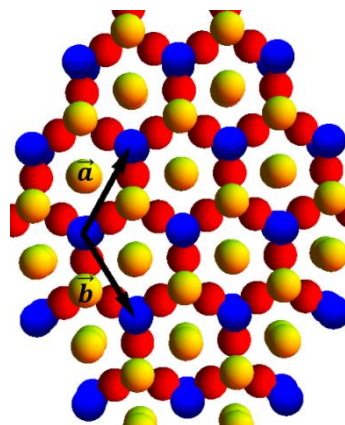
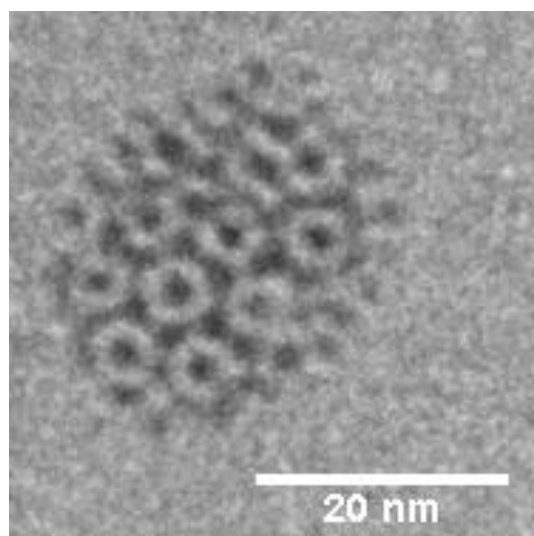


Figure 4.30 : Image TEM d'un supracristal formé par les nanoparticules 2C6 AL302 et schéma des six premiers plan de la structure C14 vue selon l'axe 001. Les nanoparticules sont initialement à 5w% dans le toluène. L'émulsion comporte 5w% de suspension et 2.5w% de P123.

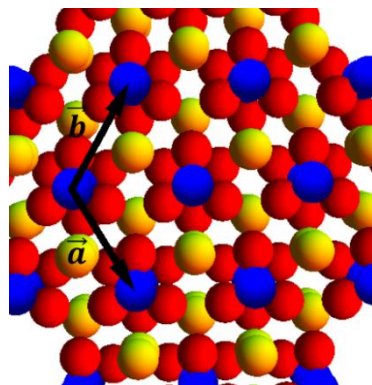


Figure 4.31 : Structure C14 vu selon l'axe (001).

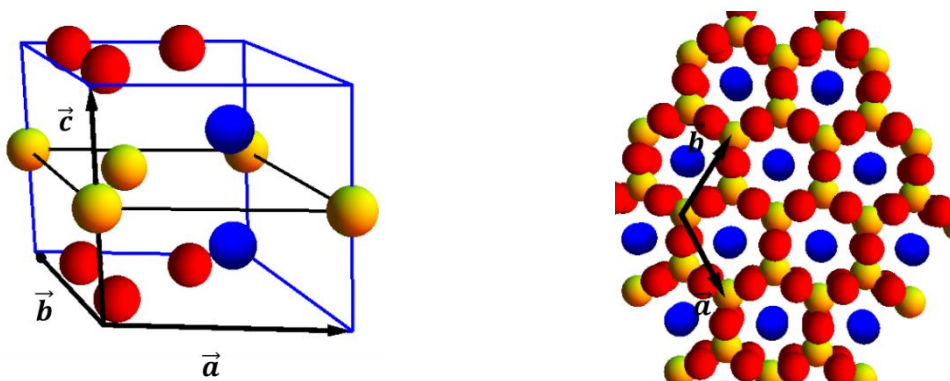


Figure 4.32 : Phase Z et projection de la structure selon l'axe (001).

4.14 Interprétation du diagramme de phase obtenu

4.14.1 Rôle du solvant

4.14.1.1 Fraction volumique seuil de cristallisation

- Nanoparticules 2C6

A température ambiante, les nanoparticules 2C6 cristallisent à des fractions volumiques différentes dans les 6 solvants étudiés. La fraction volumique seuil de cristallisation est beaucoup plus faible dans les alcanes longs (dodécane, tétradécane et hexadécane) que dans le toluène, l'heptane et le cyclohexane.

Dans le dodécane, le tétradécane et l'hexadécane, la fraction volumique seuil de cristallisation est bien inférieure à celles de sphères dures et diminue lorsque la longueur de l'alcane augmente.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les interactions attractives augmentent avec la longueur de l'alcane. Ces interactions induites par le solvant s'ajouteraient au potentiel de van der Waals, et conduiraient à l'organisation des nanoparticules à de très faibles fractions volumiques.

- Nanoparticules 2C12

Bien que par diffusion des rayons X, nous observons pour les nanoparticules 2C12 des interactions plus fortes dans les alcanes, les supracristaux ne s’y forment pas à des fractions volumiques très faibles comme pour les nanoparticules 2C6. Plusieurs raisons peuvent expliquer pourquoi la formation de supracristaux n’apparaît pas aux mêmes concentrations pour les particules 2C6 et 2C12 :

- La portée des interactions induites par le solvant pourrait être plus faible pour les nanoparticules recouvertes de plus petits ligands. Nous avons vu que c’est la portée des interactions qui conduit les nanoparticules à s’organiser à de très faibles fractions volumiques dans la partie 5.1.2.
- Si la portée des interactions est suffisamment faible pour les nanoparticules 2C12, l’intensité des interactions peut ne pas être suffisamment forte pour que des supracristaux se forment à température ambiante.
- Le potentiel de van der Waals des nanoparticules 2C6 non négligeable devant l’agitation thermique s’ajoute à l’interaction induite par le solvant et favorise la formation de supracristaux à température ambiante.

4.14.1.2 *Structure finale*

Contrairement aux facteurs de structure dans la phase fluide, la structure finale de la phase ordonnée ne semble pas dépendre du solvant sauf dans l’hexadécane où une deuxième structure apparaît à 60w% et 80w%.

4.14.2 Conformation des ligands

L’augmentation de la concentration en nanoparticules s’accompagne pour les nanoparticules 2C6 et 2C12 d’une diminution de la distance entre plus proches voisins d_{pp} .

D’après les mesures réalisées par diffusion des neutrons sur des suspensions diluées, les nanoparticules 2C6 et 2C12 isolées sont recouvertes d’une couronne dense qui fait respectivement 0.7 et 1.1nm. On considèrera dans la suite que

- si $d_{bord \ à \ bord} = d_{pp} - D_c > 2e$ les nanoparticules ne sont pas en contact dans la maille
- si $d_{bord \ à \ bord} = d_{pp} - D_c < 2e$ les nanoparticules sont en contact dans la maille et la conformation des ligands est modifiée entre plus proches voisins.

où D_c et e sont respectivement le diamètre de cœur et l’épaisseur de la couronne dense. $2e$ est égal à 1.4nm pour les nanoparticules 2C6 et 2.2nm pour les nanoparticules 2C12.

Pour satisfaire à la seconde condition, les ligands doivent être soit comprimés, soit s’interpénétrer (Figure 4.33). Mais nous n’avons pas les moyens de discriminer entre ces deux possibilités.

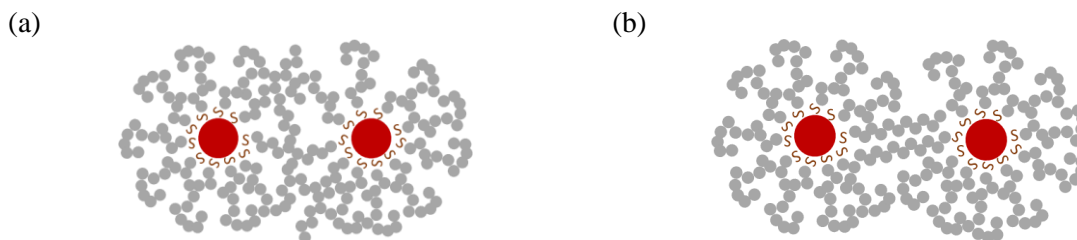


Figure 4.33 : Représentation schématique de ligands comprimés (a) et interpénétrés (b).

4.14.2.1 Nanoparticules 2C6

Aux concentrations étudiées (entre 10w%-1v% et 80w%-34v%), la conformation des ligands dépend du solvant dans lequel les nanoparticules sont dispersées (Figure 4.34) :

- Dans le dodécane, la distance bord à bord est toujours supérieure à $2e$. Les nanoparticules ne sont donc pas en contact dans la structure FCC. La densité de la phase solide est de 60v%. Elle est similaire à la fraction volumique de la phase solide calculée pour des sphères dures soumises à des interactions attractives à courte portée.
- Dans le tétradécane, les nanoparticules sont isolées dans la structure FCC à 10w% (1v%) et 20w% (3v%). La phase solide contient respectivement 67 et 71v% de nanoparticules. A partir de 30w% (5v%), les ligands s’interpénètrent et se compriment et ce d’autant plus que la concentration est élevée.
- Dans l’hexadécane, dès 10w% les nanoparticules sont en contact dans la structure FCC. La transition entre la structure cubique à faces centrées et C14 a lieu entre 20w% et 40w%, elle s’accompagne d’une diminution de la distance bord à bord entre les nanoparticules. Lorsque la structure C14 apparaît la distance bord à bord (0.9nm) est proche de la longueur d’un ligand d’hexanethiol en conformation all-trans (0.8nm). Il est donc possible que les ligands des plus proches voisins soient totalement interpénétrés.

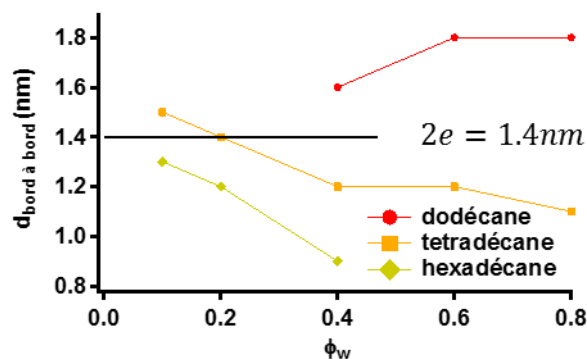


Figure 4.34 : Distance bord à bord entre plus proches voisins dans les structures formées par les nanoparticules 2C6 dans le dodécane (rouge), le tétradécane (orange) et l’hexadécane (jaune) à différentes fractions massiques.

Après évaporation du dodécane, de l’heptane, du cyclohexane et du toluène, nous mesurons une distance bord-à-bord entre plus proches voisins dans la structure C14 comprise entre 0.6 et 1.2nm. Les ligands des plus proches voisins sont fortement déformés ou interpénétrés et ce quel que soit le solvant.

Quel que soit le solvant, la distance bord à bord entre les nanoparticules diminue lorsque la concentration augmente, jusqu’à la formation de la structure C14 et interpénétration totale ou compression des ligands. D’après les mesures effectuées dans le dodécane, en début d’auto-organisation, les nanoparticules ne sont pas en contact dans la structure FCC.

4.14.2.2 Nanoparticules 2C12

Une évolution similaire est observée pour les nanoparticules 2C12 en émulsion. Dans un premier temps, les nanoparticules dans la structure FCC sont isolées ($d_{bord \ à \ bord} = 2.4nm$). Lorsque les structures FCC et BCC coexistent, les nanoparticules les plus proches entrent en contact dans la structure BCC ($d_{bord \ à \ bord} = 2.1nm$) alors qu’elles ne se touchent toujours pas dans la structure FCC ($d_{bord \ à \ bord} = 2.3nm$). Quelle que soit la concentration initiale et le solvant dans lequel les nanoparticules sont dispersées, la distance bord à bord entre plus proches voisins diminue au cours du temps dans la structure BCC jusqu’à atteindre la valeur de 1.7nm (Figure 4.35). Les ligands sont donc totalement interpénétrés ou fortement comprimés dans la structure finale.

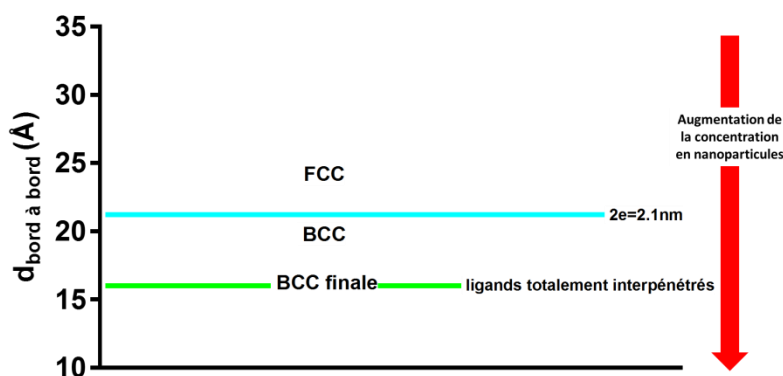


Figure 4.35 : Distance entre les surfaces des cœurs des nanoparticules les plus proches dans les structures FCC et BCC formées par les nanoparticules 2C12. La distance bord à bord diminue au fur et à mesure que les nanoparticules se concentrent jusqu’à atteindre la valeur de 16.7Å.

Pour les nanoparticules 2C12, la transition FCC/BCC apparaît lorsque les nanoparticules entrent en contact. La structure BCC évolue jusqu’à ce que les ligands des plus proches voisins s’interpénètrent totalement ou se compriment fortement.

4.14.3 Effet de la température

Les supracristaux formés à 40w% (8v%) dans le dodécane et 80w% (34v%) dans le tétradécane disparaissent respectivement à 30°C et entre 40 et 70°C.

Les interactions entre nanoparticules 2C6 induites par le solvant dépendent donc de la température. L’effet de la température n’était pourtant pas manifeste sur les facteurs de structure des nanoparticules 2C6 alors que la retombée aux petits angles était forte pour les particules 2C12 dès 40°C. Il est donc possible que le potentiel de van der Waals masque les interactions induites par le solvant. Pour les nanoparticules 2C12 ce n’est pas le cas car il est négligeable.

4.14.4 Evolution de la structure obtenue à forte concentration avec la taille des ligands

4.14.4.1 Comparaison avec la littérature

Il est important de noter que l’apparition de la phase C14 par des particules recouvertes de petits ligands n’était pas attendue dans notre système. Jusqu’à présent seules des structures

FCC et BCC ont été observées à température ambiante. Des études expérimentales menées en 1999 par Whetten et al. [10] ont montré que la structure formée par des nanoparticules de diamètre de cœur compris entre 1.4 et 3.2nm recouvertes d’alcanethiols dépend du rapport entre la longueur du ligand totalement étiré L_e et le diamètre de cœur D_c (Figure 4.36).

- Si $\frac{L_e}{D_c} < 0.7$, la structure formée par les nanoparticules est FCC
- Si $\frac{L_e}{D_c} > 0.7$, la structure formée par les nanoparticules est BCC

Les nanoparticules que nous utilisons ont un diamètre de cœur compris entre 2.1 et 2.6nm et entrent ainsi dans la gamme des échantillons étudiés par Whetten et al. Bien que dans notre cas la structure obtenue après évaporation du solvant dépend aussi de la taille du ligand, nous n’observons pas la même structure finale lorsque $\frac{L_e}{D_c} < 0.7$

- Pour $\frac{L_e}{D_c} < 0.55$, la structure formée par les nanoparticules est C14 (MgZn_2)
- Pour $0.55 < \frac{L_e}{D_c} < 0.64$, les structures C14 et BCC coexistent
- Pour $\frac{L_e}{D_c} > 0.74$, la structure formée par les nanoparticules est BCC

Leur condition expérimentale est cependant différente de la nôtre. L’auto-assemblage des nanoparticules métalliques est effectué sur une surface de silicium par évaporation totale d’un solvant. Dans notre cas l’évaporation s’effectuant dans un capillaire, la cinétique d’évaporation est beaucoup plus lente. Il est possible que la différence de résultats repose sur des cinétiques différentes qui favorisent une phase plutôt qu’une autre. Il nous faudra regarder à des vitesses d’évaporation différentes la structure d’équilibre des nanoparticules pour pouvoir conforter cette hypothèse.

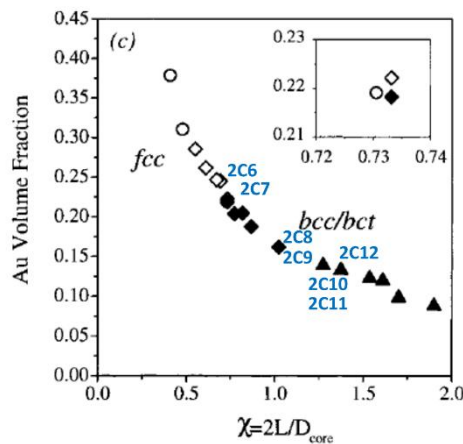


Figure 4.36 : Structures observées en fonction du rapport entre la longueur d’un ligand étiré et le diamètre de cœur par Whetten et al (graphique extrait de la référence [10]. En bleu sont situées les nanoparticules que nous avons étudiées.

4.14.4.2 Transition C14 / BCC

Dans notre étude, la transition C14 / BCC semble dépendre de la parité de l'alcanethiol. En effet, alors que la structure C14 n'est quasiment plus visible sur le spectre de diffraction des particules 2C10, elle réapparaît en proportion non négligeable sur celui des particules 2C11 pour redisp paraître avec les 2C12.

Il a été observé que les monocouches d'alcanethiol greffées à une surface plane présentent des « effets pairs / impairs ». Selon la parité du nombre de carbones composant le ligand, les propriétés de la monocouche sont différentes. Cet effet est lié à l'inclinaison des ligands par rapport à la normale de la surface. Le groupe CH₃ des ligands pairs est situé sur l'axe de la molécule alors que celui des ligands impairs est hors de l'axe (Figure 4.37). Nous ne savons pas si lors de l'interpénétration, les ligands sont inclinés par rapport à la normale, mais si tel est le cas, l'environnement du groupe CH₃ dépend de la parité de l'alcanethiol et cela peut conduire à des interactions différentes entre les ligands.

Il est aussi possible que la différence de diamètre de cœur entre nanoparticules 2C11 (2.3nm) et 2C10 (2.1nm) puisse à elle seule justifier ces différences.

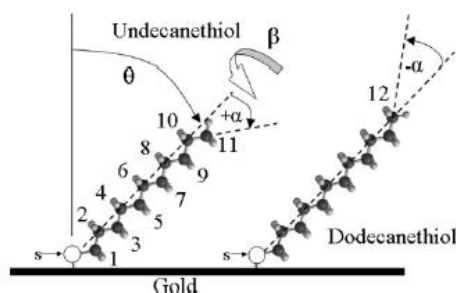


Figure 4.37 : Représentation schématique de ligands d'undecanethiol et de dodecanethiol sur une surface plane en or. Schéma issu de la référence [83]

Nous allons discuter dans les parties suivantes les différents paramètres qui peuvent favoriser la formation des structures BCC et C14.

4.14.5 Structure d'équilibre des nanoparticules 2C12

4.14.5.1 Entropie des ligands

Goodfellow et al. [12] ont étudié la cristallisation de nanoparticules d'or recouvertes de dodécanethiol proches de celles que nous utilisons et ont observé une structure BCC. Expérimentalement, leur méthode de cristallisation est différente de la nôtre. Le supracristal croît à 3 dimensions sur une surface de silicium par évaporation d'un solvant. Ils obtiennent ainsi une couche monocristalline orientée parallèlement au plan (110). La distance bord à bord des plus proches voisins est de 1.42nm. Dans notre système, elle est un peu plus grande (1.67nm). Mais dans les deux cas, les ligands des plus proches voisins sont totalement interpénétrés et/ou fortement comprimés.

Ils ont proposé un modèle pour expliquer l'arrangement des nanoparticules 2C12 en structure BCC. Leur modèle consiste à comparer l'entropie des ligands dans les structures FCC et BCC. Elle est basée sur le postulat que les ligands totalement inclus dans la cellule de Voronoï et sont amenés à occuper tout l'espace disponible dans cette cellule. Cette contrainte conduit à un coup entropique de compression ou d'étirement des ligands.

Leur longueur d'équilibre L_0 , correspond à l'épaisseur de la couronne isolée. Elle est définie par le paramètre de maille de leur supracristal et le diamètre des cœurs d'or :

$$L_0 = a_{BCC} \left(\frac{3}{8} \right)^{1/3} - \frac{D_c}{2} \quad (4.20)$$

Le premier terme correspond au rayon « moyen » de la cellule de Voronoï et le second terme est le rayon du cœur d'or. Ils assimilent donc la longueur d'équilibre des ligands à cette longueur L_0 . Ils trouvent la valeur de $0.93nm$ pour du dodécane-thiol dans leur condition de greffage.

Par diffusion des neutrons, nous avons mesuré une épaisseur de couronne de $1.06nm$ lorsque les nanoparticules sont isolées. Nos valeurs sont donc similaires.

L'entropie d'un ligand de longueur L_a est définie de la façon suivante,

$$S(L_a) = k_B \ln \left(4\pi \left(\frac{1}{L_0 \sqrt{\pi}} \right)^3 L_a^2 \exp \left(-\frac{L_a^2}{L_0^2} \right) \right) \quad (4.21)$$

Le coût entropique résulte de l'écart que fait le ligand à sa longueur d'équilibre L_0 en s'étirant ou en se comprimant.

L'entropie de l'ensemble des ligands est la somme de l'ensemble des entropies.

$$S_{lig} = \sum_{L_a} S(L_a) n(L_a) \quad (4.22)$$

où $n(L_a)$ est le nombre de ligands de longueur L_a .

Dans la structure FCC avec la même concentration en particules et le même L_0 , le coût entropique lié à l'étirement des ligands est bien plus grand que celui associé à la compression alors que dans la structure BCC ces deux entropies sont environ identiques. D'après eux, le coût entropique lié à la compression des ligands peut disparaître si les ligands s'interpénètrent en gardant leur longueur d'équilibre L_0 . Dans ce cas, la perte entropique ne provient que de l'étirement des ligands et elle est 60% plus forte dans la structure FCC que dans la structure BCC.

Nous avons fait l'hypothèse, que les ligands adoptent un ensemble de configurations qui leur permet d'occuper tout l'espace disponible dans la couronne à la longueur L_0 . Notre hypothèse rejoint la modélisation de Terrill et al. [84] où le ligand adopte plusieurs configurations dans un cône de demi-angle b (cette modélisation leur a permis de justifier en RMN les

déplacements chimiques des carbones constituant les ligands) (Figure 4.38). Si la longueur d'équilibre correspond à une moyenne statistique sur les différentes configurations possibles, une interpénétration des ligands ajoute une contrainte. Elle conduit à une réduction du volume du cône et à une extension des chaînes. L'interpénétration des ligands aurait alors un coût entropique, des calculs supplémentaires seraient alors nécessaires pour comparer l'entropie des ligands dans les structures FCC et BCC.

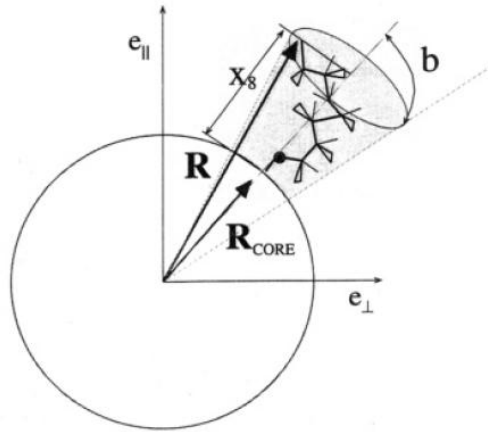


Figure 4.38 : Schéma d'un ligand dans une conformation moyenne à la surface d'un cœur d'or sphérique (extrait de la référence [84]). Les configurations possibles du ligand sont limitées par la répulsion des ligands voisins. La chaîne ne peut donc se mouvoir que dans un cône de demi-angle b .

4.14.5.2 Interactions entre second voisins

D'après, Landman et Ludke [85], la structure BCC pourrait apparaître dès que les ligands des seconds voisins peuvent se toucher. C'est-à-dire lorsque

$$d_{pp} < \frac{\sqrt{3}(D_c + 2L_e)}{2} \quad (4.23)$$

où d_{pp} est la distance entre plus proche voisins, D_c est le diamètre de cœur et L_e la longueur d'un ligand totalement étiré. Pour $D_c = 2.19nm$ et $L_e = 1.06nm$, il faut que

$$d_{pp} < 3.73nm \quad (4.24)$$

Expérimentalement, nous observons une structure BCC dès $d_{pp} = 4.25nm$, les seconds voisins ne peuvent donc pas se toucher. Cette hypothèse n'est pas vérifiée dans notre cas.

Les modèles existant ne nous permettent pas d'expliquer totalement la transition FCC/BCC observée lorsque les nanoparticules se concentrent. Une meilleure compréhension de la configuration des ligands et de leur interaction avec le solvant est nécessaire pour formuler l'énergie libre des ligands dans le supracristal.

4.14.5.3 Occupation de tout l'espace disponible par les ligands

La première approche présuppose que les ligands occupent tout l'espace dans la structure BCC. Pour que tout l'espace puisse être occupée, il faut que la couronne de ligands, initialement à symétrie sphérique reproduise la forme des cellules de Voronoï. Une déformation des ligands est nécessaire et nous pouvons nous demander si dans toutes les structures les ligands sont en mesures d'occuper l'ensemble de l'espace disponible.

Trois conditions sont nécessaires pour que tout l'espace soit occupé par les nanoparticules :

- 1) La fraction volumique de nanoparticules dans la structure doit être égale à 1,

$$\varphi_v = 1$$

La fraction volumique peut s'écrire en fonction du paramètre de la maille conventionnelle a et du nombre de nanoparticules dans la maille conventionnelle N .

Pour une maille cubique, $\varphi_v(a) = \frac{Nv_p}{a^3}$ où v_p est le volume d'une nanoparticule recouverte d'une couronne dense ;

Pour la maille conventionnelle de la structure C14, $\varphi_v(a) = \frac{Nv_p}{\sqrt{2}a^3}$

- 2) La plus grande longueur entre le centre d'une cellule de Voronoï et le sommet le plus éloigné (R_0) doit être inférieure au rayon d'une nanoparticule avec ces ligands totalement étirés,

$$R_0 < R_c + L_e$$

où R_c est le rayon de cœur des nanoparticules et L_e est la longueur d'un ligand totalement étiré.

- 3) La plus petite distance entre le centre d'une cellule de Voronoï et l'une des faces (R_i) doit être supérieur au rayon de cœur d'une nanoparticule,

$$R_i > R_c$$

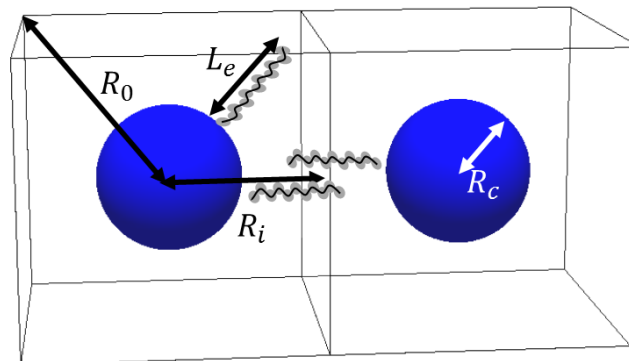


Figure 4.39 : Représentation schématique de R_0 et R_i dans le cas d'une structure cubique simple.

Pour les nanoparticules 2C12, les trois conditions sont vérifiées dans la structure BCC mais pas dans la structure FCC (Tableau 4.10). Si le mélange ligand/ligand est plus favorable que le mélange ligand/solvant, l’exclusion du solvant peut rendre la structure BCC plus favorable.

Tableau 4.10 : Paramètre de maille a , plus grande distance entre le centre de la cellule de Voronoï et l’un des sommets R_0 et plus petite distance entre le centre d’une cellule de Voronoï et l’une des faces R_i pour une fraction volumique de nanoparticules 2C12 de 1.

Structure	$a(\varphi_v = 1)$ (nm)	R_c (nm)	$R_i(a)$ (nm)	$R_c + L_e$ (nm)	$R_0(a)$ (nm)
FCC	5.5	1.1	1.95	2.7	2.76
BCC	4.4	1.1	1.90	2.7	2.45

4.14.6 Structure d’équilibre des nanoparticules 2C6

4.14.6.1 Occupation de tout l’espace disponible par les ligands

Pour les particules 2C6, la fraction volumique de 1 ne peut pas être atteinte dans les structures FCC, BCC et C14 et la structure FCC favorise le moins l’occupation de tout l’espace par les ligands.

Tableau 4.11 : Paramètre de maille a , plus grande distance entre le centre de la cellule de Voronoï et l’un des sommets R_0 et plus petite distance entre le centre d’une cellule de Voronoï et l’une des faces R_i pour une fraction volumique de nanoparticules 2C6 de 1.

Structure	$a(\varphi_v = 1)$ (nm)	R_c (nm)	$R_i(a)$ (nm)	$R_c + L_e$ (nm)	$R_0(a)$ (nm)
FCC	4.8	1.2	1.70	2.04	2.40
BCC	3.8	1.2	1.65	2.04	2.13
C14	6.2	1.2	1.54	2.04	2.19

4.14.6.2 Potentiel de van der Waals

Contrairement aux particules 2C12, le potentiel de van der Waals entre les cœurs d’or ne peut pas être négligé pour les particules 2C6.

Le potentiel de van der Waals par particule s’écrit

$$U_{vdW/par} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{h=-p}^p \sum_{k=-p}^p \sum_{l=-p}^p U_{vdW}(a(\varphi_v) |\vec{R}_1 - \vec{R}_i - h\vec{u}_x - k\vec{u}_y - l\vec{u}_z|) \quad (1.1)$$

où N est le nombre de particules dans la maille conventionnelle, \vec{R}_i sont les positions des particules dans une maille conventionnelle de longueur 1, $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$ sont les vecteurs unitaires de la base.

$a(\varphi_v)$ est le paramètre de la maille conventionnelle, il dépend de la concentration en nanoparticules et donc de la fraction volumique φ_v .

Pour une maille cubique,

$$a(\phi_v) = \left(\frac{Nv_p}{\phi_v} \right)^{1/3} \quad (1.2)$$

où v_p est le volume de la nanoparticule sphérique avec une couronne dense

Pour la maille de la structure hexagonale C14,

$$a(\phi_v) = \left(\frac{Nv_p}{\sqrt{2}\phi_v} \right)^{1/3}$$

Comme la compression et/ou l'interpénétration des ligands est possible, les nanoparticules sont déformables et la fraction volumique en nanoparticules peut dépasser la compacité de la structure composée de particules sphériques.

On constate que quelle que soit la concentration en nanoparticules, l'énergie de van der Waals par particule est toujours plus petite dans la phase C14 que dans les structures FCC et BCC (Figure 4.40). A la fraction volumique de 1, le potentiel de van der Waals par particule vaut respectivement -4.2 k_BT, -4.3 k_BT et -5.1 k_BT dans les phases FCC, BCC et C14. L'écart d'énergie entre les structures n'est pas négligeable devant l'agitation thermique et peut l'emporter sur d'autres considérations entropiques.

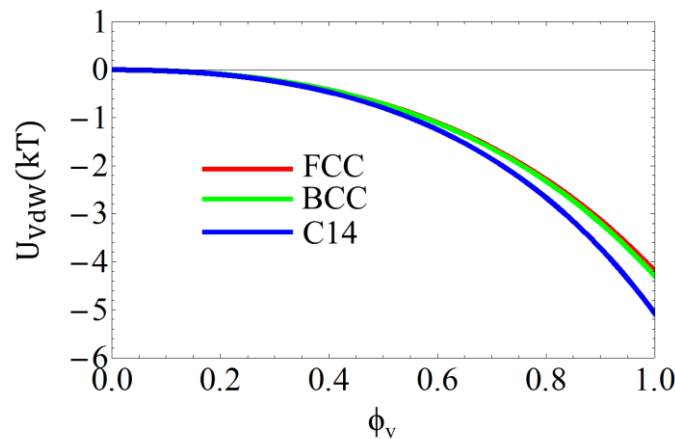


Figure 4.40 : *Energie de van der Waals par particule dans les structures FCC (rouge), BCC (vert), et C14 (bleu) en fonction de la fraction volumique en nanoparticules 2C6. A la fraction volumique de 1, la distance entre plus proche voisin dans les phases FCC, BCC et C14 est respectivement de 34Å, 33Å et 31Å.*

4.15 Conclusion

Les interactions attractives ont un impact sur le diagramme de phase des nanoparticules 2C6 à température ambiante. Dans le dodécane, le tétradécane et l'hexadécane, des supracristaux apparaissent à de très faibles fractions volumiques. La première structure formée est cubique à faces centrées. Lorsque la concentration augmente, le paramètre de maille diminue jusqu'à ce

que les nanoparticules changent de structure et s’arrangent dans une structure hexagonale de grand paramètre de maille. La structure hexagonale a été identifiée comme étant une phase de Frank et Kasper C14 (MgZn_2). Une autre structure apparaît à fortes concentrations dans l’hexadécane mais il nous faut encore l’identifier. C’est la première fois qu’une phase de Frank et Kasper de type C14 est mise en évidence dans un système de sphères molles attractives monodisperses. Il devient alors tout à fait envisageable de rechercher cette structure ou d’autres structures de type de Frank et Kasper avec d’autres particules à diamètre de cœur plus gros que 2.4nm.

Contrairement aux nanoparticules 2C6, les nanoparticules 2C12 ne s’organisent pas en-dessous de 80w% (47v%) à température ambiante dans les alcanes. Par mûrissement d’Ostwald, nous avons observé que les nanoparticules s’organisent dans une structure FCC avant de former une structure BCC à plus fortes concentrations.

La structure obtenue à forte concentration dépend du rapport entre la longueur des ligands et le diamètre de cœur. La stabilité de la phase pourrait résulter d’une compétition entre le potentiel de van der Waals, l’entropie de configuration du cœur d’or et l’entropie des ligands. La configuration des ligands est certainement un paramètre important du problème. Des mesures RMN (résonnance magnétique nucléaire) sont en cours pour mieux comprendre la configuration des ligands des nanoparticules isolées et dans le supracristal.

CHAPITRE 5 Nanoparticules confinées dans une phase lamellaire

5.1 Introduction

Nous avons vu dans les chapitres précédents que les interactions entre nanoparticules peuvent être modifiées par le choix du solvant. Un autre moyen de jouer sur les interactions est de les insérer entre les membranes d'une phase lamellaire et de coupler les nanoparticules aux fluctuations des couches. Nous montrerons que ce couplage modifie fortement les interactions entre particules.

Ce système a déjà été étudié préalablement par Pansu *et al.* [22]. Il a été montré que les interactions entre nanoparticules 2C6 dépendent principalement de la concentration en nanoparticules dans les membranes et du taux de gonflement de la phase lamellaire. En modifiant ces paramètres, on peut passer d'interactions répulsives à des interactions attractives et former des clusters (agrégats bi dimensionnels de nanoparticules). L'objet de la thèse était de voir si des particules avec un cœur plus gros (4C12) peuvent aussi s'insérer entre les membranes. Ces nanoparticules ont des propriétés optiques intéressantes (présence d'un plasmon de surface non visible avec les particules 2C6 et 2C12), et qui sont modifiées si les particules sont suffisamment proches. L'objectif à terme est de former dans les phases lamellaires des objets aux propriétés optiques variables.

Nous allons dans la partie suivante, à partir des expériences menées par Pansu *et al.*, introduire comment les interactions entre nanoparticules sont modifiées lorsqu'elles se trouvent confiner à deux dimensions. Puis nous présenterons les conditions d'insertion des nanoparticules 4C12 et l'effet de la taille des particules sur le potentiel d'interaction.

5.2 Interactions entre nanoparticules confinées

Les interactions entre nanoparticules 2C6 ont été mesurées à trois concentrations (10w%, 20w% et 30w%) dans la partie huile et trois taux de gonflements différents par Pansu *et al.*

Le taux de gonflement est défini par le rapport entre la masse de solvant (dodécane + pentanol) ajoutée $m_{dod+pent}$ et la masse de phase lamellaire m_{PL} .

$$x = \frac{m_{dod+pent}}{m_{PL}}$$

Les taux de gonflements étaient de 0.3, 0.5 et 0.7. L'épaisseur d'huile est telle que les nanoparticules sont confinées à 2 dimensions quel que soit le taux de gonflement.

5.2.1 Observations

Les interactions ont été mesurées par diffusion des rayons X. Il est possible d'obtenir des monodomains orientés avec l'axe lamellaire perpendiculaire au faisceau. On obtient ainsi des clichés anisotropes donnant des informations sur le système à la fois selon la période lamellaire et perpendiculairement, c'est-à-dire dans le plan des lamelles. L'intensité diffusée dans le plan parallèle aux membranes contient les informations sur les interactions entre nanoparticules dans ce plan. La division de cette intensité par le facteur de forme des nanoparticules permet donc d'avoir accès au facteur de structure des nanoparticules dans leur plan de confinement.

Sur la Figure 5.1 est représenté le facteur de structure en fonction du vecteur d'onde dans le plan. Contrairement à ce qui a été observé en suspension dans la même huile (dodécane ou mélange dodécane + pentanol), le facteur de structure retombe aux petits angles et la chute dépend du taux de gonflement.

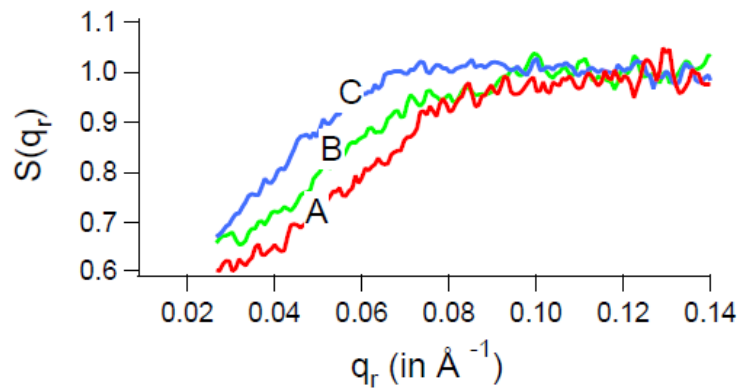


Figure 5.1 : Facteurs de structure des nanoparticules 2C6 à 20w% dans le solvant pour différents taux de gonflement $x = 0.3$ (rouge), $x = 0.5$ (vert) et $x = 0.7$ (bleu). Figure extraite de la référence [22]. q_r est le vecteur d'onde dans le plan des lamelles.

5.2.2 Modélisation et description des interactions

Une retombée du facteur de structure résulte d'interactions répulsives entre les nanoparticules. Les corrélations entre nanoparticules ne peuvent plus être décrites de la même manière qu'en suspension où des interactions attractives étaient observées. La principale contribution aux interactions est le couplage entre les nanoparticules et les membranes.

Une façon simple de modéliser les interactions est d'introduire un potentiel répulsif gaussien $U_G(r)$,

$$U_G(r) = U_0 \exp\left(-\frac{r^2}{2\xi_p^2}\right) \quad (5.1)$$

Ce potentiel dépend de deux paramètres, l'amplitude des interactions U_0 et leur portée ξ .

Ce potentiel s'ajoute à la répulsion stérique entre les particules dans le plan des membranes

$$U_{tot}(r) = U_s(r) + U_G(r)$$

Le facteur de structure dans le plan parallèle aux membranes s'écrit dans l'approximation RPA en fonction de la transformée de Fourier du potentiel d'interaction $\tilde{U}(q_r)$, du nombre de particules par unité de surface c_s , de l'agitation thermique $k_B T$ et de la fonction de corrélation directe associée à la répulsion stérique $c_0(r)$. q_r est le vecteur d'onde radial parallèle aux membranes.

$$S(q_r) = \frac{1}{c_s \frac{\tilde{U}(q_r)}{k_B T} - c_0(q_r) + 1} \quad (5.2)$$

avec

$$\tilde{U}(q_r) = 2\pi U_0 \xi^2 \exp\left(-\frac{q_r^2 \xi_p^2}{2}\right) \quad (5.3)$$

La distance moyenne entre les particules entre les membranes est 1.5 fois plus grande qu'en suspension. Nous ne tiendrons donc pas compte dans la suite de la répulsion stérique et prendrons pour facteur de structure,

$$S(q_r) = \frac{1}{c_s \frac{\tilde{U}(q_r)}{k_B T} + 1} \quad (5.4)$$

Une grande longueur de corrélation sera caractérisée par une chute du facteur de structure à plus petits vecteurs d'onde (Figure 5.2) et l'amplitude par une plus forte retombée (Figure 5.3).

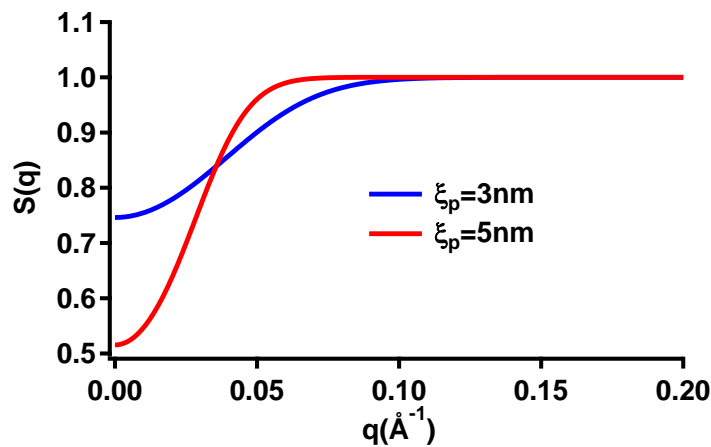


Figure 5.2 : Facteurs de structure calculés dans l'approximation MSA à partir du potentiel U_G pour les portées $\xi_p = 3\text{nm}$ (bleu) et $\xi_p = 5\text{nm}$ (rouge) pour $U_0 = 3k_B T$ et $c_s = 0.0020\text{nm}^{-2}$

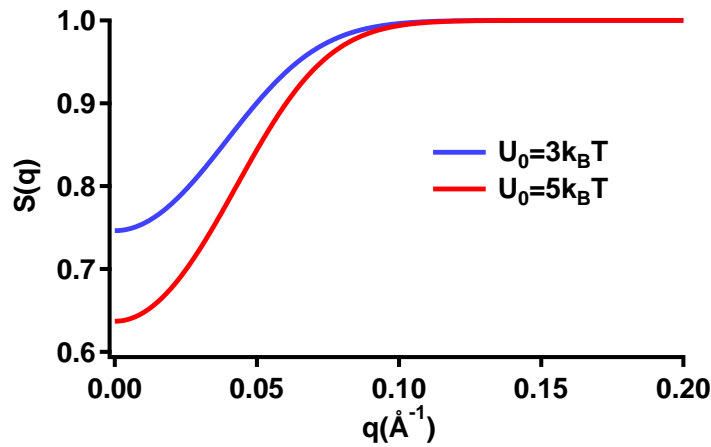


Figure 5.3 : Facteurs de structure calculés dans l'approximation MSA à partir du potentiel U_G pour les amplitudes $U_0 = 3\text{nm}$ (bleu) et $U_0 = 5\text{nm}$ (rouge) pour $\xi_p = 3\text{nm}$ et $c_s = 0.0020\text{nm}^{-2}$

Les paramètres obtenus après ajustement des facteurs de structure expérimentaux sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5.1 : Période lamellaire d_{lam} , épaisseur de solvant ajoutée $e_{ajoutée}$, épaisseur de la couche hydrophobe δ_c , concentration de nanoparticules entre les membranes c_s , amplitude du potentiel d'interaction U_0 et portée du potentiel pour les taux de gonflements A, B et C. La fraction massique de nanoparticules dans le mélange dodécane + pentanol ajouté est identique pour les 3 taux de gonflements (20w%)

x	Gonflement	d_{lam} (nm)	$e_{ajoutée}$ (nm)	δ_c (nm)	c_s (nm ⁻²)	U_0 (k _B T)	ξ_p (nm)
0.3	A	5.3	1.4	3.4	0.0013	16	2.6
0.5	B	6.4	2.5	4.5	0.0024	6	2.9
0.7	C	7.9	3.9	5.9	0.0035	3	3.9

On constate que plus la phase lamellaire est gonflée, plus l'amplitude des interactions est faible et la portée est grande.

5.2.3 Interprétations

Les interactions entre nanoparticules sont selon Pansu *et al.* fortement corrélées aux fluctuations de la phase lamellaire. Ces interactions dominent les interactions attractives observées en suspension. Il a été vu en l'absence de nanoparticules que les fluctuations des membranes augmentent avec le taux de gonflement. Ces dernières pourraient empêcher les nanoparticules de s'approcher en induisant une gêne stérique. Dans le plan des membranes, les fluctuations sont corrélées sur une distance ξ_0 qui augmente avec le taux de gonflement.

On remarque que la portée des interactions entre nanoparticules varie dans le même sens que cette longueur de corrélation.

L'amplitude des interactions dépendrait quant à elle de la gêne stérique entre les membranes et les nanoparticules. Pour une épaisseur de couche hydrophobe de 3.4nm, les nanoparticules de 3.8nm déforment en partie la membrane, cela induit une plus grande corrélation entre les particules et la phase lamellaire et donc une plus forte répulsion.

Nous allons voir dans la suite que le diamètre et la concentration en nanoparticules sont aussi des critères à prendre en compte pour comprendre les interactions en jeu.

5.3 Paramètres expérimentaux

Nous avons choisi de comparer les interactions entre nanoparticules 2C12, 3C12, 4C12 et 5C12 à trois concentrations (10w%, 20w% et 30w%) et trois gonflements différents. Les phases lamellaires contenant les nanoparticules 5C12 n'étaient cependant pas suffisamment orientées pour pouvoir extraire des résultats, elles n'apparaîtront donc pas dans la suite.

Le gonflement est défini par le rapport entre l'épaisseur hydrophobe et le diamètre apparent des particules δ_c/D_{app} parce que c'est lui qui conditionne l'insertion des nanoparticules entre les membranes. Pour les nanoparticules 2C6, les taux de gonflements $\alpha = 0.3 - 0.5 - 0.7$ sont équivalents aux rapports $\frac{\delta_c}{D_{app}} = 0.9 - 1.2 - 1.6$. Les gonflements correspondant à ces trois rapports seront dans la suite notés A, B et C.

Nous emploierons une notation permettant de distinguer la composition de la phase lamellaire gonflée, le taux de gonflement, la taille des particules et la concentration en nanoparticules dans le mélange dodécane / pentanol. La notation PA3 10w% signifie que la phase lamellaire P est gonflée, selon le rapport A ($\frac{\delta_c}{D_{app}} = 0.9$) avec une suspension de nanoparticules 3C12 à 10w% dans le mélange dodécane / pentanol. De la même façon, QC2 20w% correspond à une phase lamellaire Q gonflée, selon le rapport C ($\frac{\delta_c}{D_{app}} = 1.6$) avec une suspension de nanoparticules 2C12 à 20w% dans le mélange dodécane / pentanol.

5.4 Premières observations

Sur la Figure 5.4, sont représentés les clichés de diffractions des phases lamellaires gonflées avec les nanoparticules 3/4C12.

Les phases lamellaires ont un ancrage planaire, l'image obtenue contient donc des informations sur le comportement des nanoparticules dans le plan des membranes et en-dehors de ce plan.

Sur l'axe orthogonal aux couches de tensioactifs (noté z) se trouvent les pics lamellaires (entourées en jaune sur la Figure 5.4-a1). L'intensité diffusée sur l'axe x (Figure 5.4-b1) est quant à elle proportionnelle au facteur de structure des nanoparticules dans le plan des

membranes. Le facteur de forme des nanoparticules n'apparaît pas de façon isotrope comme en suspension, il est modulé en z à cause du confinement à 2 dimensions, le signal associé au facteur de forme est encadré en bleu (Figure 5.4-b2). Ces clichés montrent ainsi que le signal associé aux nanoparticules est anisotrope, corrélé au signal de la phase lamellaire: les grosses nanoparticules sont donc réellement insérées au sein de la phase lamellaire.

A certaines concentrations et taux de gonflements, on peut voir également l'apparition d'une croix (encadrée en rouge sur la Figure 5.4-a3) et d'un pic plus large et moins intense que le pic lamellaire (encadré en rose sur la Figure 5.4-b3).

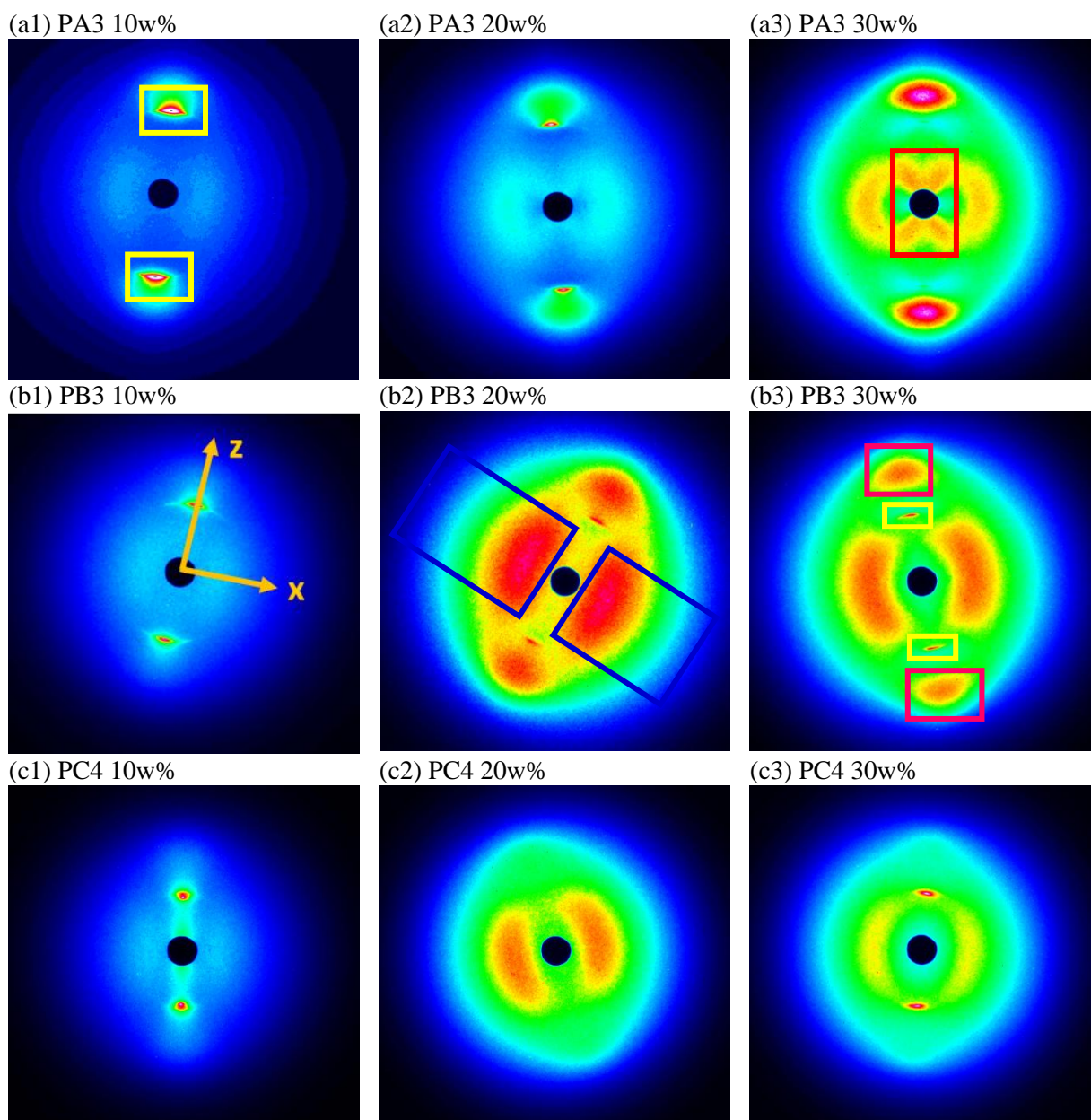


Figure 5.4 : Clichés de diffraction obtenus sur les phases lamellaires PA3 10w% (a1), 20w% (a2), 30w% (a3), PB3 10w% (b1), 20w% (b2), 30w% (b3), PC4 10w% (c1), 20w% (c2) et 30w% (c3). Les monodomaines étudiés correspondent à un ancrage planaire de la phase lamellaire. Les phases lamellaires ont été introduites dans les capillaires environ deux mois avant les mesures.

Il est important de souligner que le cliché obtenu est très sensible au temps d'exposition. Après un temps d'acquisition prolongé, on observe une augmentation de l'intensité diffusée aux petits angles sur l'axe des pics lamellaires (Figure 5.5 et Figure 5.6). Cela se produit pour tous les gonflements. L'apport d'énergie modifie donc l'état du système.

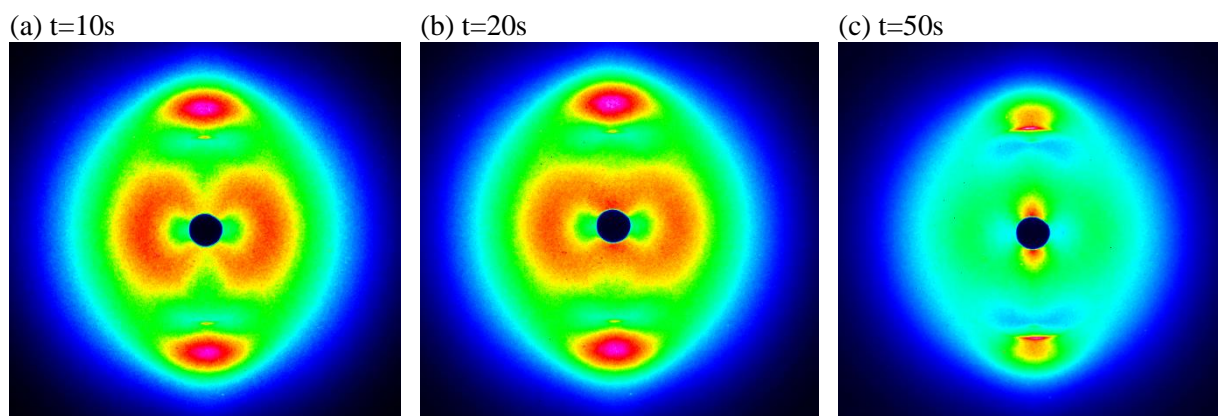


Figure 5.5 : Clichés de diffraction obtenus au même endroit de la phase lamellaire PA3 30w% après des temps d'acquisitions de 10s (a), 20s (b) et 50s (c).

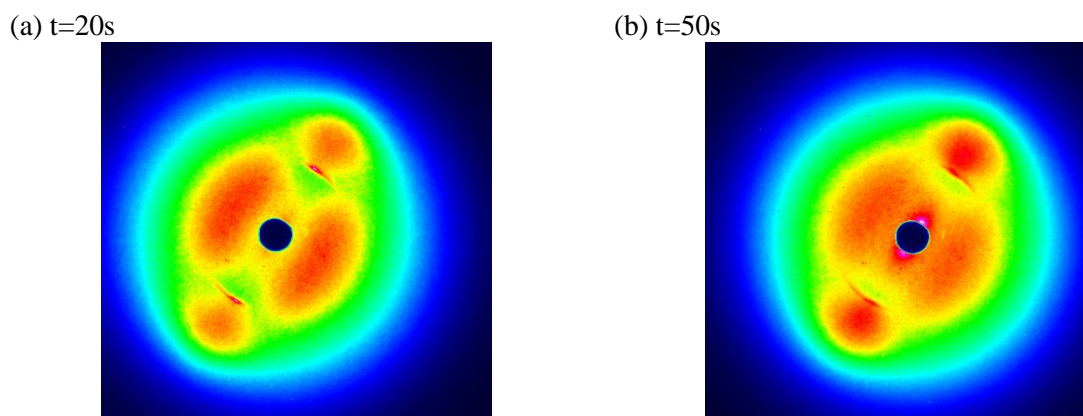


Figure 5.6 : Clichés de diffraction obtenus au même endroit de la phase lamellaire PB3 20w% après des temps d'acquisitions de 20s (a) et 50s (b).

5.5 Interactions dans le plan des membranes

5.5.1 Observations

Pour les nanoparticules 2C12 et 4C12, nous observons, sur l'axe x, comme pour les nanoparticules 2C6 une chute du facteur de structure aux petits angles qui dépend légèrement du taux de gonflement (Figure 5.7) et ce quelle que soit la concentration.

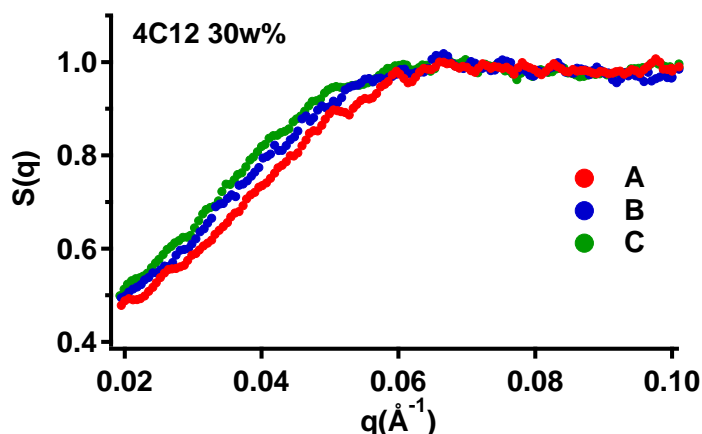


Figure 5.7 : Facteurs de structure des nanoparticules 4C12 à 30w% dans le mélange dodécane / pentanol pour les gonflements A (rouge), B (bleu) et C (vert).

5.5.2 Modélisation et interprétation

Les interactions entre nanoparticules sont donc répulsives. Par la modélisation des interactions par le potentiel gaussien défini précédemment, nous pouvons extraire une amplitude U_0 et une longueur de corrélation ξ (Figure 5.8). Les valeurs obtenues pour différents taux de gonflements et différentes concentrations sont répertoriées dans le Tableau 5.2.

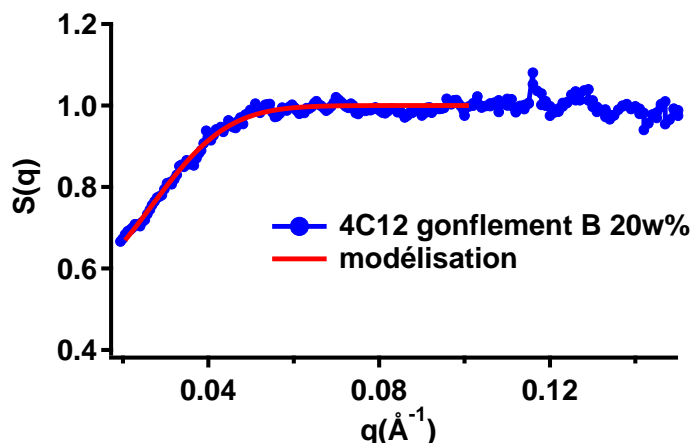


Figure 5.8 : Facteur de structure des nanoparticules 4C12 VR27 à 20w% dans le mélange dodécane / pentanol (courbe bleu) et modélisation du facteur de structure à partir d'un potentiel répulsif gaussien dans l'approximation MSA (courbe rouge).

Tableau 5.2 : Période lamellaire d_{lam} , concentration de nanoparticules entre les membranes c_s , amplitude du potentiel d'interaction U_0 et portée ξ_p pour les nanoparticules 2C12 et 4C12. D_c est le diamètre de cœur des nanoparticules, D_{app} est la valeur du diamètre effectif mesuré par diffusion des neutrons pour des nanoparticules isolées et ϕ_w est la fraction massique de nanoparticules en suspension dans la phase huile dodécane + pentanol.

Nanoparticules	D_c (nm)	D_{app} (nm)	Gonflement	d_{lam} (nm)	ϕ_w	c_s (nm ⁻²)	U_0 (k _B T)	ξ_p (nm)
2C12	2.2	4.3	B	7.4	0.2	0.0045	2.26	2.5
2C12	2.2	4.3	B	7.4	0.3	0.0075	2.98	2.6
2C12	2.2	4.3	C	8.2	0.2	0.0054	0.81	3.2
2C12	2.2	4.3	C	8.6	0.3	0.0100	1.41	3.0
3C12	3.3	5.4	A	7.1	0.1	0.00053	5.8	5.1
3C12	3.3	5.4	A	7.1	0.2	0.00125	6.6	4.4
3C12	3.3	5.4	A	7.0	0.3	0.0019	8.5	4.2
3C12	3.3	5.4	B	8.6	0.1	0.0012	1.4	7.0
3C12	3.3	5.4	B	8.6	0.2	0.0026	2.1	5.4
3C12	3.3	5.4	B	8.6	0.3	0.0044	2.6	4.7
4C12	3.7	5.8	A	7.3	0.1	0.00044	4.2	5.9
4C12	3.7	5.8	A	7.1	0.2	0.00082	9.9	4.2
4C12	3.7	5.8	B	9.2	0.1	0.00105	1.5	5.6
4C12	3.7	5.8	B	8.9	0.2	0.0020	2.5	5.3
4C12	3.7	5.8	B	8.7	0.3	0.0032	3.6	4.7
4C12	3.7	5.8	C	10.0	0.1	0.0013	1.1	6.8
4C12	3.7	5.8	C	10.1	0.2	0.0031	1.6	5.4
4C12	3.7	5.8	C	10.5	0.3	0.0058	0.8	7.2
5C12	4.8	5.9	A	8.5	0.1	0.00031	5.3	5.4

- Longueur de corrélation

Nous remarquons que la longueur de corrélation ξ augmente avec l'épaisseur d'huile incorporée (Figure 5.9). Cela avait déjà été vu pour les nanoparticules 2C6. Nous pouvons donc faire la même interprétation. Les interactions répulsives sont induites par les fluctuations des membranes et la portée des interactions augmente avec la longueur de corrélation des fluctuations ξ_0 dans le plan. En raison des fortes incertitudes, nous ne sommes pas en mesure de discerner l'effet de la taille des particules sur la longueur de corrélation.

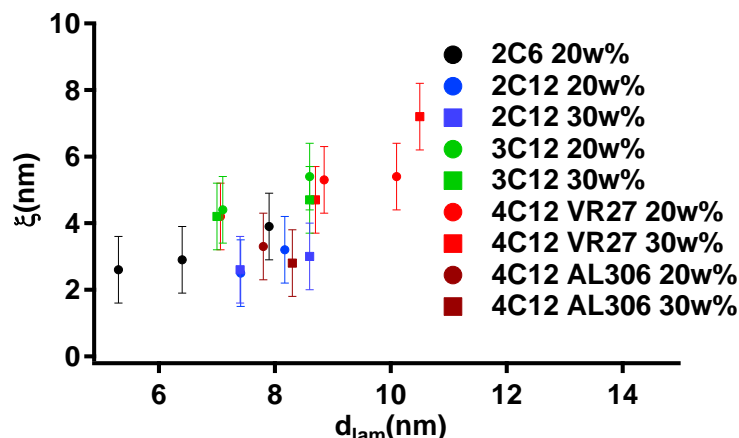


Figure 5.9 : Représentation graphique de la portée ξ en fonction de la période lamellaire d_{lam} pour les nanoparticules 2C6 (noir), 2C12 (bleu) et 4C12 (rouge) à 20w% dans le mélange dodécane / pentanol.

- Amplitude des interactions

La Figure 5.10 montre que pour toutes les tailles de particules, l'amplitude de la répulsion diminue quand le gonflement augmente. Elle montre aussi qu'à période lamellaire constante et fraction massique d'or dans la partie huile identique, l'amplitude la répulsion augmente avec la taille des particules. Il semble donc que le contact entre les particules et les membranes pilote en partie l'amplitude des interactions entre les nanoparticules.

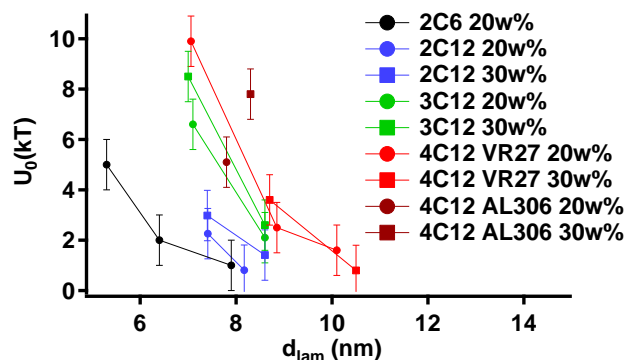


Figure 5.10 : Représentation graphique de l'amplitude du potentiel U_0 en fonction de la période lamellaire d_{lam} pour les nanoparticules 2C6 (noir), 2C12 (bleu), 3C12 (vert), 4C12 VR27 (rouge) et 4C12 AL306 (bordeaux) à 20w% (ronds) et 30w% (carrés) dans le mélange dodécane / pentanol. Les lignes sont un guide pour les yeux.

Ce contact peut être évalué par le rapport entre l'épaisseur de la couche hydrophobe δ_c et le diamètre apparent des nanoparticules D_{app} . En effet, l'augmentation du rapport δ_c/D_{app} conduit à une diminution de l'amplitude des interactions (Figure 5.11).

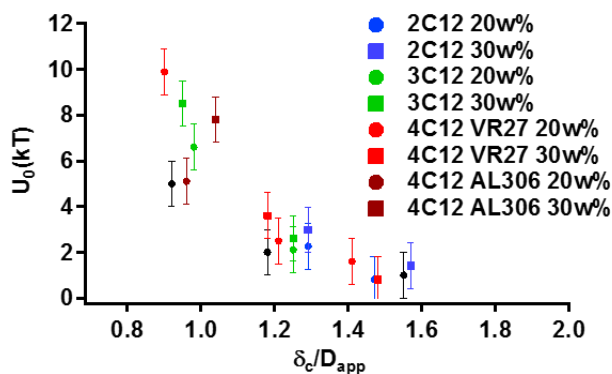


Figure 5.11 : Représentation graphique de l'amplitude du potentiel U_0 en fonction du rapport entre l'épaisseur hydrophobe δ_c et le diamètre apparent des nanoparticules D_{app} pour les nanoparticules 2C12 (bleu) et 4C12 (rouge) à 20w% dans le mélange dodécane / pentanol.

5.6 Interactions inter-plans

5.6.1 Observations

Pour les particules de diamètre de cœur $D_c = 3.3nm$ et $D_c = 3.7nm$ et pour le plus petit taux de gonflement, on observe une croix en-dehors du plan des membranes à 20 et 30w% (Figure 5.4-a2 et a3).

Pour le plus petit taux de gonflement, on observe une croix en-dehors du plan des membranes à 20 et 30w%

5.6.2 Interprétations

Pour ce taux de gonflement, l'épaisseur hydrophobe est inférieure au diamètre apparent des nanoparticules et ces dernières déforment les membranes. Il est possible que localement les nanoparticules soient bloquées par les particules des couches supérieures et inférieures (Figure 5.12). Les corrélations entre les couches se font dans des directions inclinées par rapport aux axes propres de la phase lamellaire, d'où l'apparition de la croix.

5.7 Discussion

Aucun modèle ne prédit jusqu'à présent des interactions répulsives entre les inclusions bien qu'elles aient été observées dans d'autres systèmes. Les modèles existant prédisent au contraire une attraction.

5.7.1 Interactions attractives

En 1997, Pierre Sens *et al.* ont modélisé les interactions entre des inclusions dans une phase lamellaire et ont montré que le coût énergétique de déformation de la membrane par l'inclusion provoquent l'attraction des particules [86].

La déformation de la membrane par la nanoparticule a un coût énergétique qui dépend de la rigidité de la membrane et de la largeur de la déformation. Elle s'exprime de la façon suivante

$$F = f\sqrt{KB}(d_{lam} - d_{\pi})^2 \quad (5.5)$$

où K , B , d_{lam} et d_{π} sont respectivement le module de courbure, le module de compression à concentration constante, la période lamellaire et l'espacement entre les membranes à l'endroit de l'inclusion. f est un coefficient numérique de l'ordre de l'unité.

Dans une même couche, le champ de déformation provoquée par deux particules isolées est plus grand que celui provoqué par les deux mêmes particules en contact. C'est pourquoi l'attraction entre les nanoparticules permet de réduire le coût de la déformation.

L'énergie d'interaction entre les particules dépend du champ de déformation et l'Hamiltonien s'exprime de la façon suivante,

$$\Delta H = \iint d^2\vec{r} dz d^2\vec{r}' dz' \rho(\vec{r}, z) \times G(\vec{r} - \vec{r}', z - z') \rho(\vec{r}', z') \quad (5.6)$$

où $\rho(\vec{r}, z)$ est la distribution des particules dans la phase lamellaire et $G(\vec{r} - \vec{r}', z - z')$ est la fonction de Green décrivant les interactions entre les particules.

$$G(r, z) = \frac{\pi}{4}\sqrt{KB}(d_{lam} - d_{\pi})^2 \frac{d_{lam}^2}{z^2} \left(1 - \frac{r^2\sqrt{B}}{4z\sqrt{K}}\right) \exp\left(-\frac{r^2\sqrt{B}}{4\sqrt{K}z}\right) \quad (5.7)$$

L'amplitude du potentiel attractif dépend de l'énergie de déformation des membranes. Il est d'autant plus grand que la largeur de la déformation est grande et que l'énergie associée aux fluctuations est élevée. Cela peut expliquer pourquoi nous observons préférentiellement la formation d'agrégats dans les phases lamellaires les moins gonflées où le rapport δ_c/D_{app} est le plus petit.

D'après Ponsinet *et al.*, une augmentation de la fraction volumique de nanoparticules tend à diminuer les fluctuations des membranes. On peut donc s'attendre à ce que l'attraction s'intensifie par l'ajout de particules.

5.7.2 Interactions répulsives et corrélations entre les couches voisines

Les interactions répulsives que l'on observe ne sont pas prévues par la théorie. Cependant, elles pourraient être liées à des corrélations entre nanoparticules de couches voisines, non prises en compte dans les modèles cités précédemment. L'amplitude de la répulsion

augmenterait comme le potentiel attractif avec la largeur de la déformation et donc le rapport D_{app}/δ_c . Les nanoparticules des couches adjacentes pourraient empêcher celle de la couche centrale de s'approcher en créant une gêne stérique.

Seules les nanoparticules qui ne seraient pas gênées par celles des couches avoisinantes pourraient s'agréger.

La déformation créée par un agrégat créerait une barrière que les nanoparticules des couches voisines ne pourraient pas passer sans une déformation supplémentaire de la membrane. Cela limiterait le déplacement des agrégats dans le plan (Figure 5.12). La croix observée par diffusion des rayons X pourrait alors être liée à un ordre local où les agrégats sont bloqués par les agrégats des couches adjacentes. Des agrégats bidimensionnels indépendants donnent une contribution aux petits angles allongée dans la direction lamellaire comme observée Figure 5.5-c.

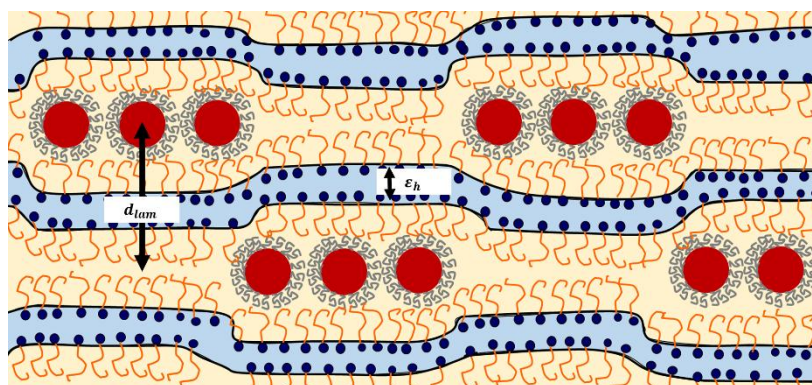


Figure 5.12 : Représentation schématique de clusters de nanoparticules dans la phase lamellaire.

5.8 Conclusion

Entre les membranes d'une phase lamellaire, les interactions entre nanoparticules sont différentes de celles observées en suspension. Le couplage des nanoparticules avec les membranes conduit à des interactions répulsives entre les nanoparticules. Nous avons mis en évidence que l'amplitude des interactions dépend du rapport entre le diamètre des particules et l'épaisseur de la couche hydrophobe. Ces interactions répulsives, non prédites théoriquement, pourraient être liées à un couplage entre les fluctuations des membranes et leur déformation par les nanoparticules. A plus forte concentration et/ou sous l'influence du faisceau, nous pensons qu'il se forme des clusters de nanoparticules entre les membranes. Des études par cryomicroscopie permettraient de confirmer cette hypothèse. Des modifications de la bande plasmons des nanoparticules d'or étant attendues quand elles sont proches, des études par spectroscopie UV-visible en présence de ces agrégats seraient intéressantes à mener.

Conclusion générale

La thèse était centrée sur l'étude des interactions entre nanoparticules d'or de diamètre de cœur inférieur à 5 nm et recouvertes de ligands hydrophobes. Des résultats importants ont été obtenus dans les grandes directions de recherche explorées : l'interaction entre nanoparticules dans différents solvants, le diagramme de phase de ces particules, les différentes structures formées et enfin, leur insertion au sein de phases lamellaires gonflées.

Une étude systématique du facteur de structure entre nanoparticules suspendues dans différents solvants a confirmé la présence d'une interaction attractive forte quand le solvant utilisé est un alcane et cette interaction est d'autant plus forte que l'alcane est long. Nous n'avons pas réellement d'explication actuellement sur l'origine de cette interaction attractive mais elle affecte clairement le diagramme de phase dans les suspensions de nanoparticules 2C6. Le facteur de structure des nanoparticules 2C12 dans le dodécane et l'hexadécane suggère fortement la présence d'un point critique, cette hypothèse reste à vérifier avec des études plus fines en concentration et en température mais une meilleure monodispersité en taille serait utile pour une telle étude.

L'étude des superstructures obtenues à forte concentration en particules dispersées dans un solvant a révélé la présence d'une structure de Frank et Kasper de type hexagonale (structure C14), totalement inattendue. L'attraction de van der Waals est certainement à l'origine de cette structure mais il est difficile de comprendre pourquoi le système préfère une phase hexagonale C14 à son équivalent cubique C15 pour lequel les environnements des objets sont quasiment similaires. Ce résultat ouvre la voie à la quête d'autres structures complexes comme celles déjà observées dans des mélanges de particules de 2 tailles à l'équilibre [87] ou dans des systèmes initialement monodisperses par évolution de taille d'une partie des particules à haute température [88]. Le contrôle de la cinétique de cristallisation est essentiel dans cette étude et des méthodes efficaces ont été élaborées : évaporation avec si besoin mélange de solvants, mûrissement d'Ostwald en émulsion. Cette dernière méthode conduit à des petits cristaux bien séparés et permet leur observation en cryo-microscopie ; des études en cryo-tomographie sont envisagées.

Dans toutes ces études structurales, la configuration des ligands autour des particules en interaction est une question non résolue mais essentielle pour comprendre les structures formées alors que les modèles actuels sont insuffisants pour permettre une approche réellement pertinente. Nous avons considéré les particules comme sphériques mais elles ne le sont pas et corrélérer l'orientation du réseau d'or et celui du super-réseau peut fournir des informations importantes notamment quand les ligands sont courts. De même pouvoir jouer sur la densité des ligands est une direction à explorer.

Nous avons aussi montré qu'il est possible d'insérer des nanoparticules de diamètre de cœur ≈ 4 nm recouvertes de dodécanethiol dans des phases lamellaires lyotropes gonflées d'huile. Entre les membranes d'une phase lamellaire, les interactions entre nanoparticules sont différentes de celles observées en suspension. Comme pour les particules de diamètre de cœur 2.4 nm, on observe que les particules peuvent se répartir de façon homogène dans la phase lamellaire. Dans le plan des membranes, une répulsion entre les particules est observée comme pour les plus petites. Cette répulsion a été associée à la perturbation des fluctuations

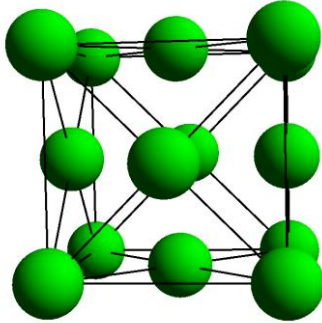
des lamelles. Nous supposons la formation d'agrégats bidimensionnels au sein des lamelles. Cette étude structurale est clairement une étape préliminaire à l'étude des propriétés optiques (bandes plasmons) de ces agrégats.

En conclusion, cette étude a révélé que les interactions entre nanoparticules d'or recouvertes de ligands hydrophobes sont loin d'être parfaitement comprises alors que ces particules ont été et sont toujours largement étudiées et utilisées. Ces nanoparticules, dont la synthèse est bien contrôlée, sont très simples et sont des systèmes modèles particulièrement intéressants pour comprendre les phénomènes d'auto-organisation à des échelles comprises entre 1 et 10 nm.

DESCRIPTION DES STRUCTURES

Structure FCC (groupe d'espace Fm3n)

Motif dans le réseau cubique simple de maille a



\vec{R}_0	\vec{R}_1	\vec{R}_2	\vec{R}_3
0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0

Multiplicité m_{hkl} et rapport de position entre les raies

h	k	l	m_{hkl}	$f_{hkl} * m_{hkl}$	$\frac{q_{hkl} * a}{2\pi}$	$\frac{f_{hkl} * m_{hkl}}{f_{111} * m_{111}}$	$\frac{q_{hkl}}{q_{111}}$
1	1	1	8	128	1.73	1.00	1.00
2	0	0	6	96	2.00	0.75	1.15
2	2	0	12	192	2.83	1.50	1.63
3	1	1	24	384	3.32	3.00	1.91
2	2	2	8	128	3.46	1.00	2.00
4	0	0	6	96	4.00	0.75	2.31
3	3	1	24	384	4.36	3.00	2.52
4	2	0	24	384	4.47	3.00	2.58
4	2	2	24	384	4.90	3.00	2.83
3	3	3	32	512	5.20	4.00	3.00

Relation entre le paramètre de maille a et la distance entre plus proches voisins d_{pp}

$$d_{pp} = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

Compacité, coordinance et cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle

Compacité	Coordinance	Cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle
$\frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$	$Z = 12$	4 dodécaèdres rhombiques

Structure HCP (groupe d'espace $P6_3/mmc$)

Maille du réseau hexagonal simple

$$a = b$$

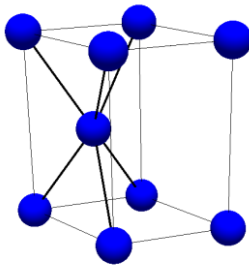
$$c = 2\sqrt{\frac{2}{3}}a$$

$$(\vec{a}, \vec{b}) = 120^\circ$$

$$(\vec{a}, \vec{c}) = 90^\circ$$

$$(\vec{b}, \vec{c}) = 90^\circ$$

Motif dans le réseau hexagonal simple



\vec{R}_0	\vec{R}_1
0	$1/3$
0	$2/3$
0	$1/2$

Multiplicité m_{hkl} et rapport de position entre les raies

h	k	l	m_{hkl}	$f_{hkl} * m_{hkl}$	$\frac{q_{hkl} * a}{2\pi}$	$\frac{f_{hkl} * m_{hkl}}{f_{100} * m_{100}}$	$\frac{q_{hkl}}{q_{100}}$
1	0	0	6	3	1.15	1.00	1.00
0	0	2	2	16	1.22	5.33	1.06
1	0	1	12	54	1.31	18.00	1.13
1	0	2	12	6	1.68	2.00	1.46
1	1	0	6	48	2.00	16.00	1.73
1	0	3	12	54	2.17	18.00	1.88
2	0	0	6	3	2.31	1.00	2.00
1	1	2	12	96	2.35	32.00	2.03
2	0	1	12	54	2.39	18.00	2.07
0	0	4	2	16	2.45	5.33	2.12

Relation entre le paramètre de maille a et la distance entre plus proches voisins d_{pp}

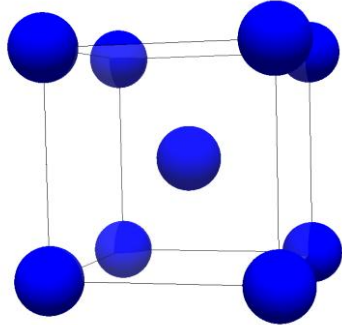
$$d_{pp} = a$$

Compacité, coordinance et cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle

Compacité	Coordinance	Cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle
$\frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$	$Z = 12$	2 dodécaèdres rhombiques

Structure BCC (groupe d'espace $Im\bar{3}n$)

Motif dans le réseau cubique simple de maille a



\vec{R}_0	\vec{R}_1
0	$\frac{1}{2}$
0	$\frac{1}{2}$
0	$\frac{1}{2}$

Multiplicité m_{hkl} et rapport de position entre les raies

h	k	l	m_{hkl}	$f_{hkl} * m_{hkl}$	$\frac{q_{hkl} * a}{2\pi}$	$\frac{f_{hkl} * m_{hkl}}{f_{110} * m_{110}}$	$\frac{q_{hkl}}{q_{110}}$
1	1	0	12	48	1.41	1.00	1.00
2	0	0	6	24	2.00	0.50	1.41
2	1	1	24	96	2.45	2.00	1.73
2	2	0	12	48	2.83	1.00	2.00
3	1	0	24	96	3.16	2.00	2.24
2	2	2	8	32	3.46	0.67	2.45
3	2	1	48	192	3.74	4.00	2.65
4	0	0	6	24	4.00	0.50	2.83
3	3	0	36	144	4.24	3.00	3.00
4	2	0	24	96	4.47	2.00	3.16

Relation entre le paramètre de maille a et la distance entre plus proches voisins d_{pp}

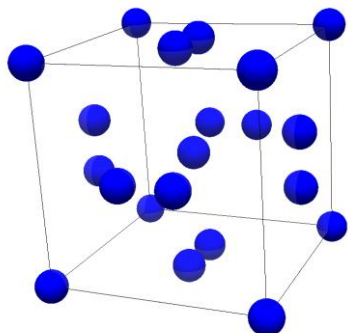
$$d_{pp} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

Compacité, coordinance et cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle

Compacité	Coordinance	Cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle
$\frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 0.68$	$Z = 8$	2 octaèdres tronqués

Structure A15 (groupe d'espace Pm3n)

Motif dans le réseau cubique simple de maille a



Motif

\vec{R}_0	\vec{R}_1	\vec{R}_2	\vec{R}_3	\vec{R}_4	\vec{R}_5	\vec{R}_6	\vec{R}_7
0	0	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$
0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{1}{2}$

Multiplicité m_{hkl} et rapport de position entre les raies

h	k	l	m_{hkl}	$f_{hkl} * m_{hkl}$	$\frac{q_{hkl} * a}{2\pi}$	$\frac{f_{hkl} * m_{hkl}}{f_{200} * m_{200}}$	$\frac{q_{hkl}}{q_{200}}$
2	0	0	6	96	2.00	1.00	1.00
2	1	0	24	384	2.24	4.00	1.12
2	1	1	24	384	2.45	4.00	1.22
2	2	2	8	128	3.46	1.33	1.73
3	2	0	24	384	3.61	4.00	1.80
3	2	1	48	768	3.74	8.00	1.87
4	0	0	6	384	4.00	4.00	2.00
4	2	0	24	384	4.47	4.00	2.24
4	2	1	48	768	4.58	8.00	2.29
3	3	2	24	384	4.69	4.00	2.35

Relation entre le paramètre de maille a et la distance entre plus proches voisins d_{pp}

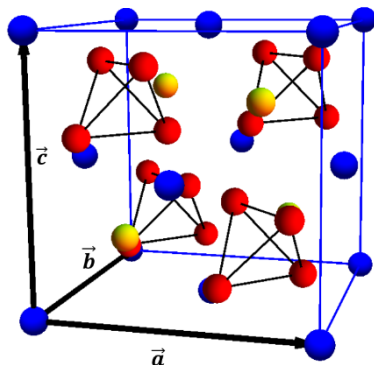
$$d_{pp} = \frac{a}{2}$$

Compacité, coordinance et cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle

Compacité	Coordinance	Cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle
$\frac{7\pi}{48} = 0.46$	\vec{R}_0 et $\vec{R}_7 : Z = 12$ \vec{R}_1 à $\vec{R}_6 : Z = 14$	2 Z12 6 Z14

Structure C15 (groupe d'espace Fd3m)

Motif dans le réseau FCC de paramètre de maille a



\vec{R}_0	\vec{R}_1	\vec{R}_2	\vec{R}_3	\vec{R}_4	\vec{R}_5
0	$1/4$	$1/8$	$3/8$	$1/8$	$3/8$
0	$1/4$	$1/8$	$1/8$	$3/8$	$3/8$
0	$1/4$	$5/8$	$7/8$	$7/8$	$5/8$

La structure C15 est le produit de convolution du réseau FCC et du motif défini ci-dessus.

Multiplicité m_{hkl} et rapport de position entre les raies

h	k	l	m_{hkl}	$f_{hkl} * m_{hkl}$	$\frac{q_{hkl} * a}{2\pi}$	$\frac{f_{hkl} * m_{hkl}}{f_{111} * m_{111}}$	$\frac{q_{hkl}}{q_{111}}$
1	1	1	8	43.92	1.73	1.00	1.00
2	2	0	12	768.00	2.83	17.49	1.63
3	1	1	24	4476.23	3.32	101.91	1.91
2	2	2	8	2048.00	3.46	46.63	2.00
4	0	0	6	384.00	4.00	8.74	2.31
3	3	1	24	131.77	4.36	3.00	2.52
4	2	2	24	1536.00	4.90	34.97	2.83
3	3	3	32	5968.31	5.20	135.88	3.00
4	4	0	12	6912.00	5.66	157.37	3.27
5	3	1	48	263.54	5.92	6.00	3.42

Relation entre le paramètre de maille a et la distance entre plus proches voisins d_{pp}

$$d_{pp} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

Compacité, coordinance et cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle

Compacité	Coordinance	Cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle
$\frac{\pi\sqrt{2}}{8} = 0.555$	\vec{R}_2 à \vec{R}_5 : $Z = 12$ (particules rouges) \vec{R}_0 et \vec{R}_1 : $Z = 16$ (particules bleues et jaunes)	16 Z12 8 Z16

Structure C14 (groupe d'espace $P6_3/mmc$)

Maille du réseau hexagonal simple

$$a = b$$

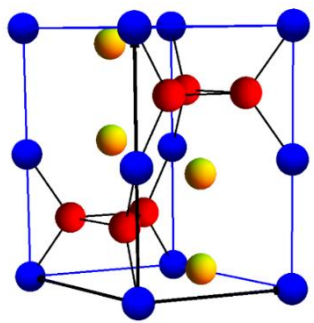
$$c = 2\sqrt{\frac{2}{3}}a$$

$$(\vec{a}, \vec{b}) = 120^\circ$$

$$(\vec{a}, \vec{c}) = 90^\circ$$

$$(\vec{b}, \vec{c}) = 90^\circ$$

Motif dans le réseau hexagonal simple



Particules bleues (plans à structure hexagonale)

\vec{R}_1	\vec{R}_2
0	0
0	0
0	$\frac{1}{2}$

Particules rouges (plans à structure kagomé)

\vec{R}_3	\vec{R}_4	\vec{R}_5	\vec{R}_6	\vec{R}_7	\vec{R}_8
$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{5}{6}$
$\frac{1}{3}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{2}{3}$
$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$

Particules jaunes (plans à structure hexagonale)

\vec{R}_9	\vec{R}_{10}	\vec{R}_{11}	\vec{R}_{12}
$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$
$\frac{1}{16}$	$\frac{7}{16}$	$\frac{9}{16}$	$\frac{15}{16}$

Multiplicité m_{hkl} et rapport de position entre les raies

h	k	l	m_{hkl}	$f_{hkl} * m_{hkl}$	$\frac{q_{hkl} * a}{2\pi}$	$\frac{f_{hkl} * m_{hkl}}{f_{100} * m_{100}}$	$\frac{q_{hkl}}{q_{100}}$
1	0	0	6	6.00	1.15	1.00	1.00
0	0	2	2	2.75	1.22	0.46	1.06
1	0	1	12	1.98	1.31	0.33	1.13
1	0	2	12	2.06	1.68	0.34	1.46
1	1	0	6	96.00	2.00	16.00	1.73
1	0	3	12	291.95	2.17	48.66	1.88
2	0	0	6	54.00	2.31	9.00	2.00
1	1	2	12	559.53	2.35	93.25	2.03
2	0	1	12	510.41	2.39	85.07	2.07

Relation entre le paramètre de maille a et la distance entre plus proches voisins d_{pp}

$$d_{pp} = \frac{a}{2}$$

Compacité, coordinance et cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle

Compacité	Coordinance	Cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle
$\frac{\pi\sqrt{2}}{8} = 0.555$	\vec{R}_1 à \vec{R}_8 : $Z = 12$ (particules bleues et rouges) \vec{R}_9 à \vec{R}_{12} : $Z = 16$ (particules jaunes)	8 Z12 4 Z16

Structure Z (groupe d'espace P6/mmm)

Maille du réseau hexagonal simple

$$a = b$$

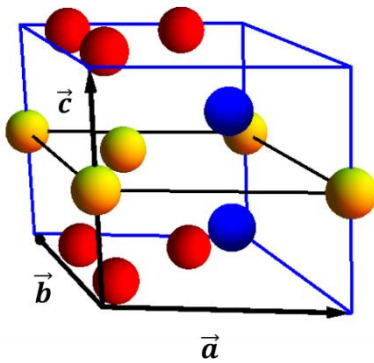
$$c = 0.992a$$

$$(\vec{a}, \vec{b}) = 120^\circ$$

$$(\vec{a}, \vec{c}) = 90^\circ$$

$$(\vec{b}, \vec{c}) = 90^\circ$$

Motif dans le réseau hexagonal simple



Particules rouges (plans à structure kagomé)

\vec{R}_1	\vec{R}_2	\vec{R}_3
$1/6$	$1/6$	$2/3$
$1/3$	$5/6$	$5/6$
0	0	0

Particules bleues (plans à structure hexagonale)

\vec{R}_4	\vec{R}_5
$2/3$	$2/3$
$1/3$	$1/3$
$1/4$	$3/4$

Particules jaunes (plans à structure nid d'abeilles)

\vec{R}_6	\vec{R}_7
0	$1/3$
0	$2/3$
$1/2$	$1/2$

Multiplicité m_{hkl} et rapport de position entre les raies

h	k	l	m_{hkl}	$f_{hkl} * m_{hkl}$	$\frac{q_{hkl} * a}{2\pi}$	$\frac{f_{hkl} * m_{hkl}}{f_{001} * m_{100}}$	$\frac{q_{hkl}}{q_{100}}$
0	0	1	2	2.00	1.01	1.00	1.00
1	1	0	6	54.00	2.00	27.00	1.98
0	0	2	2	18.00	2.02	9.00	2.00
1	1	1	12	108.00	2.24	54.00	2.22
2	0	0	6	96.00	2.31	48.00	2.29
1	0	2	12	192.00	2.32	96.00	2.30
2	0	1	12	192.00	2.52	96.00	2.50
1	1	2	12	12.00	2.84	6.00	2.82
0	0	1	2	2.00	3.02	1.00	3.00

Relation entre le paramètre de maille a et la distance entre plus proches voisins d_{pp}

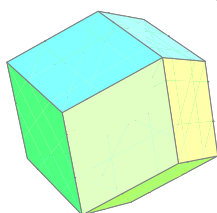
$$d_{pp} = \frac{c}{2} = \frac{0.992a}{2}$$

Compacité, coordinance et cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle

Compacité	Coordinance	Cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle
$\frac{7\pi(0.992)^3}{48} = 0.45$	\vec{R}_1 à \vec{R}_3 : $Z = 12$ (particules rouges) \vec{R}_4 et \vec{R}_5 : $Z = 14$ (particules bleues) \vec{R}_6 et \vec{R}_7 : $Z = 15$ (particules jaunes)	3 Z12 2 Z14 2 Z15

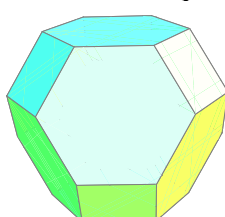
Les cellules de Voronoï

Dodécaèdre rhombique



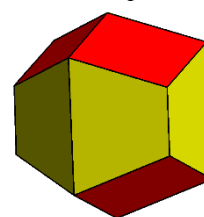
Z12

Octaèdre tronqué

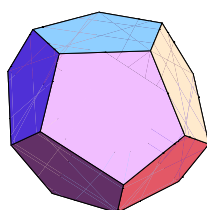


Z14

Dodécaèdre trapezo-rhombic



Z15



Z16

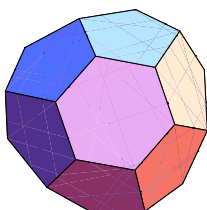


Tableau 3 : Cellules de Voronoï pavant l'espace dans les structures FCC, HCP, BCC, C15, C14 et Z, volume de ces cellules dans la maille conventionnelle V_{cell} , plus petite distance entre le centre de

la cellule de Voronoï et l'une des faces R_i et plus grande distance entre le centre de la cellule de Voronoï et l'un des sommets R_0 .

Structure	Cellules de Voronoï dans la maille conventionnelle	V_{cell}	R_i	R_0
FCC	4 Dodécaèdres rhombiques	$\frac{a^3}{4}$	$\frac{a}{2\sqrt{2}} = 0.35a$	$\frac{a}{2} = 0.5a$
HCP	2 Dodécaèdres trapezo-rhombiques	$\frac{a^3}{\sqrt{2}}$	$\frac{a}{2} = 0.5a$	$\frac{a}{\sqrt{2}} = 0.71a$
BCC	2 Octaèdres tronqués	$\frac{a^3}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{4}a = 0.43a$	$\frac{\sqrt{5}}{4}a = 0.56a$
C15	16 Z12	$0.038a^3$	$\frac{\sqrt{2}a}{8} = 0.18a$	$0.25a$
	8 Z16	$0.0476a^3$	$\frac{\sqrt{11}}{16} = 0.21a$	$0.25a$
C14	2 Z12 (plan à structure hexagonale)	$0.109a^3$	$\frac{a}{4} = 0.25a$	$0.355a$
	6 Z12 (plan à structure kagomé)	$0.109a^3$	$\frac{a}{4} = 0.25a$	$0.355a$
	4 Z16	$0.135a^3$	$0.29a$	$0.355a$
Z	3 Z12	$0.112a^3$	$\frac{a}{4} = 0.25a$	$0.36a$
	2 Z14	$0.126a^3$	$\frac{c}{4} = 0.25a$	$0.37a$
	2 Z15	$0.139a^3$	$\frac{a}{4} = 0.25a$	$0.37a$

Bibliographie

1. Gdr-OrNano. Available from: http://www.insp.upmc.fr/webornano/nanoparticules-or/applications_chimie_04.html.
2. Ghosh, P., et al., *Gold nanoparticles in delivery applications*. Advanced Drug Delivery Reviews, 2008. **60**: p. 1307.
3. Dykman, L.A. and N.G. Khlebtsov, *Gold nanoparticles in biology and medicine : recent advances and prospects*. Acta naturae, 2011. **3**: p. 34.
4. Thompson, D.T., *Using gold nanoparticles for catalysis*. Nanotoday, 2007. **2**: p. 40.
5. Pusey, P.N. and W. van Megen, *Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres*. Nature, 1986. **320**: p. 340.
6. Velasco, E., L. Mederos, and G. Navascués, *Phase Diagram of Colloidal Systems*. Langmuir, 1998. **14**: p. 5652.
7. Prestipino, S., F. Saija, and P.V. Giaquinta, *Phase diagram of the Gaussian-core model*. Physical Review E, 2005. **71**: p. 050102.
8. Zihlerl, P. and R.D. Kamien, *Maximizing Entropy by Minimizing Area: Towards a New Principle of Self-Organization*. J. Phys. Chem. B., 2001. **105**(42).
9. Watzlawek, M., C.N. Likos, and H. Löwen, *Phase Diagram of Star Polymer Solutions*. Physical Review Letters, 1999. **82**(26): p. 5289.
10. Whetten, R.L., et al., *Crystal Structures of Molecular Gold Nanocrystals Arrays*. Acc. Chem. Res., 1999. **32**: p. 397.
11. Stoeva, S.I., et al., *Face-Centered Cubic and Hexagonal Closed-Packed Nanocrystal Superlattices of Gold Nanoparticles Prepared by Different Methods†*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(30): p. 7441-7448.
12. Goodfellow, B.W., et al., *The Role of Ligand Packing Frustration in Body-Centered Cubic (bcc) Superlattices of Colloidal Nanocrystals*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015. **6**: p. 2406.
13. Whetten, R.L., et al., *Nanocrystal gold molecules*. Advanced Materials, 1996. **8**(5): p. 428.
14. Goubet, N., et al., *How to Predict the Growth Mechanism of Supracrystals from Gold Nanocrystals*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2011. **2**(5): p. 417-422.
15. Lohman, B.C., et al., *Solubility of gold nanoparticles as a function of ligand shell and alkane solvent*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012. **14**(18): p. 6509-6513.
16. Khan, S.J., *Brownian dynamics study of the self-assembly of ligated gold nanoparticles and other colloidal systems*, in *Physics*. 2012, Kansas state university: Manhattan, Kansas. p. 13.
17. Abécassis, B., T. Fabienne, and S. Olivier, *Gold Nanoparticle Superlattice Crystallization Probed In Situ*. Phys. Rev. Lett., 2008. **100**: p. 115504.
18. Lacava, J., P. Born, and T. Kraus, *Nanoparticle Clusters with Lennard-Jones Geometries*. Nano Letters, 2012. **12**(6): p. 3279-3282.
19. Poulin, P., *Novel phases and colloidal assemblies in liquid crystals*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 1999. **4**: p. 66-71.
20. Coursault, D., *Décoration de réseaux linéaires de défauts smectiques par des nanoparticules d'or*, in *Institut des nanosciences de Paris*. 2013, Pierre et Marie Curie: Paris.
21. Ponsinet, V. and P. Fabre, *Modification of the interactions in a lamellar phase by the presence of nanoparticles*. J. Phys. II France, 1996. **6**: p. 955.
22. Pansu, B., et al., *Insertion of Gold Nanoparticles in Fluid Mesophases: Size Filtering and Control of Interactions*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(36): p. 17682-17687.

23. Brust, M., et al., *Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1994(7): p. 801-802.
24. Zheng, N., J. Fan, and G.D. Stucky, *One-Step One-Phase Synthesis of Monodisperse Noble-Metallic Nanoparticles and Their Colloidal Crystals*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(20): p. 6550-6551.
25. Goubet, N., et al., *Which Forces Control Supracrystal Nucleation in Organic Media?* Advanced Functional Materials, 2011. **21**: p. 2693-2704.
26. McAuliffe, C., *Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cycloolefin and aromatic hydrocarbons*. J. Phys. Chem., 1966. **70**(4): p. 1267.
27. Taylor, P., *Ostwald ripening in emulsions*. Advances in Colloid and Interface, 1998. **75**: p. 107.
28. Bonoli, L. and P.A. Witherspoon, *Diffusion of aromatic and cycloparaffin hydrocarbons*. J. Phys. Chem., 1968. **72**: p. 2532.
29. Hostetler, M.J., et al., *Alkanethiolate Gold Cluster Molecules with Core Diameters from 1.5 to 5.2 nm: Core and Monolayer Properties as a Function of Core Size*. Langmuir, 1998. **14**(1): p. 17-30.
30. Porter, M.D., et al., *Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of n-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry*. J. Am. Chem. Soc., 1987. **109**(12): p. 3559.
31. Ghorai, P.K. and S.C. Glotzer, *Molecular Dynamics Simulation Study of Self-Assembled Monolayers of Alkanethiol Surfactants on Spherical Gold Nanoparticles†*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(43): p. 15857-15862.
32. Israelachvili, J.N., *Intermolecular and Surface Forces*. 3rd ed. 2011, San Diego: Academic Press.
33. Imperor, M., *Etude structurale de fluides complexes*, in *Université Paris-Sud*. 2007.
34. Binks, B.P., *Modern aspects of emulsion science*. 1998: Royal Society of Chemistry.
35. Webster, A.J. and M.E. Cates, *Stabilization of emulsions by trapped species*. Langmuir, 1998. **14**: p. 2068.
36. Schmitt, J., *Auto-assemblage de matériaux méso-structurés*, in *Laboratoire de Physique des Solides*. 2014, Université Paris-Sud: Orsay. p. 198-199.
37. Kabalnov, A.S., A.V. Pertzov, and E.D. Shchukin, *Ostwald ripening in two-component disperse phase systems: application to emulsion stability*. Colloids and Surfaces, 1987. **24**: p. 19.
38. Bonnet-Gonnet, C., L. Belloni, and B. Cabane, *Osmotic pressure of latex dispersions*. Langmuir, 1994. **10**: p. 4012.
39. Guerin, G. and A.M. Bellocq, *Effect of salt on the phase behavior of the ternary system water-pentanol-sodium dodecylsulfate*. The Journal of Physical Chemistry, 1988. **92**(9): p. 2550-2557.
40. Roux, D. and A.M. Bellocq, *Physics of Amphiphiles*. 1985, North-Holland, Amsterdam.
41. Safinya, C.R., et al., *Steric interactions in a model multimembrane system: a synchrotron X-Ray Study*. Physical Review Letters, 1986. **57**: p. 2718.
42. de Gennes, P.-G., *The Physics of Liquid Crystals*. 1974, Oxford: Clarendon.
43. Nallet, F., D. Roux, and J. Prost, *Hydrodynamics of lyotropic smectics: a dynamic light scattering study of dilute lamellar phases*. J. Phys. France, 1989. **50**: p. 3147.
44. Helfrich, W.Z., *Steric interaction of fluid membranes in multilayer systems*. Naturforsch, 1978. **33A**: p. 305.
45. Schilling, T., O. Theissen, and G. Gampper, *Dynamics of the swollen lamellar phase*. Eur. Phys. J. E, 2001. **4**: p. 103.
46. Golubović, L. and T.C. Lubensky, *Smectic elastic constants of lamellar fluid membrane phases: Crumpling effects*. Phys. Rev. B, 1989. **39**: p. 12110.
47. Ponsinet, V. and P. Fabre, *Flexibility of the Membranes in a Doped Swollen Lamellar Phase*. J. Phys. Chem., 1996. **100**: p. 5035.

48. Imai, M., et al., *Inter-lamellar interactions modulated by addition of guest components*. Eur. Phys. J. E., 2004. **13**: p. 391.
49. NIST. *Neutron scattering lengths and cross sections*. Available from: <https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>.
50. Impéror-Clerc, M., *Three-dimensional periodic complex structures in soft matter: investigation using scattering methods*. Interface Focus, 2012. **2**(5): p. 589-601.
51. Constantin, D., *Phases lamellaires dopées*. 2011, Université Paris-Sud: Orsay. p. 87.
52. *Small Angle Neutron Scattering facility PACE*. Available from: <http://www-llb.cea.fr/spectros/pdf/pace-llb.pdf>.
53. D33 - *Diffractionmètre aux petits angles à forte dynamique en q*. Available from: <https://www.ill.eu/fr/instruments-support/instruments-groups/instruments/d33/description/schema/>.
54. Visser, J., *ON HAMAKER CONSTANTS: A COMPARISON BETWEEN HAMAKER CONSTANTS AND LIFSHITZ-VAN DER WAALS CONSTANTS*. Advances in Colloid and Interface Science, 1972. **3**: p. 331-363.
55. Lifshitz, E.M., *The Theory of Molecular Attractive Forces between Solids*. Soviet Physics, 1956. **2**: p. 73.
56. Krupp, H., W. Schnabel, and G. Walter, *The Lifshitz -Van der Waals Constant: Computation of the Lifshitz - Van der Waals Constant on the Basis of Optical Data*. Journal of Colloid and Interface Science, 1972. **39**(2): p. 421.
57. Cooper, B.R. and H. Ehrenreich, *Optical Properties of Noble Metals. II*. Physical Review, 1965. **138**: p. A494.
58. Johnson, P. and R. Christy, *Optical Constants of the Noble Metals*. Physical Review B, 1972. **6**: p. 4370.
59. Parsegian, A. and G. Weiss, *Spectroscopic Parameters for Computation of van der Waals Forces*. Journal of Colloid and Interface Science, 1981. **81**(1): p. 285.
60. Pinchuk, A., *Size-Dependent Hamaker Constant for Silver Nanoparticles*. J. Phys. Chem. C, 2012. **116**: p. 20099-20102.
61. Ohara, P., et al., *Crystallization of Opals from Polydisperse Nanoparticles*. Physical Review Letters, 1995. **75**(19): p. 3466-3470.
62. Abécassis, B., *Suivi in situ de la nucléation-croissance de nanoparticules d'or*, in *Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique*. 2006.
63. Bargeman, D. and F. van Voorst Vader, *Van der Waals Forces Between Immersed Particles*. J. Electroanal. Chem., 1971. **37**: p. 45.
64. Hansen, C., *THE UNIVERSALITY OF THE SOLUBILITY PARAMETER*. I& EC PRODUCT RESEARCH AND DEVELOPMENT, 1969. **8**(1): p. 1-11.
65. Hansen, J.P. and I.R. McDonald, *The Theory of Simple Liquids*. 1990: Academic Press.
66. Sunday, D., J. Ilavsky, and D.L. Green, *A phase diagram for polymer-grafted Nanoparticles in homopolymer matrices*. Macromolecules, 2012. **45**: p. 4007.
67. Hasegawa, R., Y. Aoki, and M. Doi, *Optimum graft density for dispersing particles in polymer melts*. Macromolecules, 1996. **29**: p. 6656.
68. Wood, W.W. and J.D. Jacobson, *Preliminary results from a recalculation of the Monte Carlo equation of state of hard spheres*. J. Chem. Phys., 1957. **27**: p. 1207.
69. Alder, B.J. and T.E. Wainwright, *Phase Transition for a Hard Sphere System*. J. Chem. Phys, 1957. **27**: p. 1208.
70. Hoover, W.G. and F.H. Ree, *Melting Transition and Communal Entropy for Hard Spheres*. The Journal of Chemical Physics, 1968. **49**: p. 3609.
71. Löwen, H., *Possibilities of phase separation in colloidal suspensions*. Physica A, 1997. **235**: p. 129.
72. Foffi, G., et al., *Phase equilibria and glass transition in colloidal systems with short-ranged attractive interactions: Application to protein crystallization*. Physical Review E, 2002. **65**: p. 031407.
73. Miller, M.A. and D. Frenkel, *Phase diagram of the adhesive hard sphere fluid*. Journal of Chemical Physics, 2004. **121**: p. 535.

74. G. Noro, M. and D. Frenkel, *Extended corresponding-states behavior for particles with variable range attractions*. Journal of Chemical Physics, 2000. **113**(8): p. 2941.
75. Pusey, P.N., et al., *Hard spheres: crystallization and glass formation*. Philosophical Transactions A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2009. **367**(1909): p. 4993-5011.
76. Ungar, G. and X. Zeng, *Frank-Kasper, quasicrystalline and related phases in liquid crystals*. Soft Matter, 2005. **1**: p. 95.
77. Sakya, P., et al., *Micellar Cubic Phases and Their Structural RelationShips: The Nonionic Surfactant System C12EO12/Water*. Langmuir, 1997. **13**: p. 3706.
78. Balagurusamy, V.S.K., et al., *Rational Design of the First Spherical Supramolecular Dendrimers Self-Organized in a Novel Thermotropic Cubic Liquid-Crystalline Phase and the Determination of Their Shape by X-ray Analysis*. Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(7): p. 1539-1555.
79. Seddon, J.M., E.A. Bartle, and J. Migins, *Inverse cubic-crystalline phases of phospholipids and related lyotropic systems*. J. Phys: Condens Matter, 1990. **2**: p. SA285.
80. Ungar, G., et al., *Giant Supramolecular Liquid Crystal Lattice*. Science, 2003. **299**: p. 1208.
81. Lee, S., M.J. Bluemle, and F.S. Bates, *Discovery of a Frank-Kasper σ Phase in Sphere-Forming Block Copolymer Melts*. Science, 2010. **330**: p. 349.
82. Zeng, X., et al., *Supramolecular dendritic liquid quasicrystals*. Nature, 2004. **428**: p. 157.
83. Bradford, D.C., et al., *Surface-Enhanced Infrared Ellipsometry of Self-Assembled Undecanethiol and Dodecanethiol Monolayers on Disordered Gold Nanoisland Substrates*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**: p. 20914.
84. Terrill, R.H., et al., *Monolayers in Three Dimensions: NMR, SAXS, Thermal, and Electron Hopping Studies of Alkanethiol Stabilized Gold Clusters*. J. Am. Chem. Soc., 1995. **117**: p. 12537.
85. Landmann, U. and W.D. Luedtke, *Small is different: energetic, structural, thermal, and mechanical properties of passivated nanocluster assemblies*. Faraday Discuss., 2004. **125**: p. 1.
86. Sens, P., M.S. Turner, and P. Pincus, *Particulate inclusions in a lamellar phase*. Physical Review E, 1997. **55**(4): p. 4394.
87. Shevchenko, E.V., et al., *Structural Characterization of Self-Assembled Multifunctional Binary Nanoparticle Superlattices*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(11): p. 3620-3637.
88. Goodfellow, B.W., et al., *Ordered Structure Rearrangements in Heated Gold Nanocrystal Superlattices*. Nano Lett., 2013. **13**: p. 5710.

Notations

Lettres latines

a	Paramètre de maille
a_m	Taille caractéristique d'un monomère
A	Amplitude diffusée
A_{12}	Constante de Hamaker entre les matériaux 1 et 2 dans le vide
A_{132}	Constante de Hamaker entre les matériaux 1 et 2 dans le milieu 3
A_{Vor}	Aire de la cellule de Voronoï
B	Module de compression à concentration constante
\bar{B}	Module de compression à potentiel chimique constant
B_2	Second coefficient du Viriel
$B_{2,HS}$	Second coefficient du Viriel de particules interagissant uniquement par répulsion stérique
B_2^*	Second coefficient du Viriel réduit
c	Concentration d'huile dans l'eau
c_l	Célérité de la lumière
C	Concentration de nanoparticules
d	Portée du potentiel de Yukawa
d_{lam}	Période lamellaire
d_p	Distance entre les polymères sur une brosse
d_π	Espacement entre les membranes à l'endroit de l'inclusion
D	Distance entre l'échantillon et le détecteur
D_{app}	Diamètre des nanoparticules isolées mesuré par diffusion des neutrons
D_{dif}	Coefficient de diffusion des objets dans le solvant
$d_{bord \text{ à bord}}$	Distance bord à bord (distance entre les surfaces de deux nanoparticules)
d_{pp}	Distance entre plus proches voisins dans les structures cristallines
$D_{ech-det}$	Distance entre l'échantillon et le détecteur
D_c	Diamètre de cœur des nanoparticules
D_{HS}	Distance minimale d'approche entre des nanoparticules
$D_{neutrons}$	Diamètre des nanoparticules isolées mesuré par diffusion des neutrons
e	Epaisseur de la couronne de ligands
$e_{ajoutée}$	Epaisseur de solvant ajouté dans la phase lamellaire
e_{dense}	Epaisseur d'une couronne de ligands
e_{ech}	Epaisseur de l'échantillon
E	Energie de cohésion d'un liquide
E_d	Energie de van der Waals entre dipôles induits
E_p	Energie de van der Waals entre dipôles permanents
E_h	Energie entre liaisons hydrogènes
f	Energie libre par unité de volume
F_{brosse}	Energie libre d'une brosse de polymère
F_{ligand}	Energie libre d'un ligand
F_{surf}	Energie libre des ligands définie par Ziherl et Kamien
g_1	Fonction d'autocorrélation de l'amplitude diffusée
h	Constante de Planck
H	Facteur géométrique du potentiel de van der Waals
I	Intensité diffusée
k_{Au}	Coefficient d'absorption de l'or
k_B	Constante de Boltzmann
\vec{k}_d	Vecteur d'onde du faisceau des rayons X diffusés

Notations

\vec{k}_i	Vecteur d'onde du faisceau des rayons X incidents
K	Module de courbure de la phase lamellaire
l	Distance entre les membranes d'une phase lamellaire
L	Longueur supplémentaire exclue aux membranes lorsque la phase lamellaire est dopée avec des nanoparticules
L_c	Diamètre des supracristaux
L_e	Longueur d'un ligand totalement étiré
L_n	Longueur d'un alcane totalement étiré comportant n carbones
l_s	Longueur liée à la perte d'entropie des ligands
m	Masse
m_e	Masse de l'électron
M_i	Masse molaire de l'élément i
n	Nombre d'atomes de carbone composant une chaîne carbonée
n_i	Indice de réfraction du matériau i
N	Nombre de nanoparticules
N_m	Nombre de monomères constituant une chaîne de polymère
N_a	Nombre de maille dans la direction \vec{a} d'un cristal
N_A	Nombre d'Avogadro
N_b	Nombre de maille dans la direction \vec{b} d'un cristal
N_c	Nombre de maille dans la direction \vec{c} d'un cristal
N_{lig}	Nombre de ligands recouvrant le cœur d'or
N_m	Nombre de maille dans un cristal
P	Pression
P_L	Pression de Laplace
q	Vecteur d'onde
q_e	Charge élémentaire de l'électron
r	Distance entre les centres des nanoparticules
R	Rayon d'une goutte d'émulsion
\bar{R}	Rayon moyen d'une goutte d'émulsion
R_B	Rayon des gouttes pour lequel la pression osmotique est égale à la pression de Laplace
R_c	Rayon de cœur des nanoparticules
R_D	Distance entre le faisceau dévié et le faisceau incident sur le détecteur
R_i	Rayon inscrit de la cellule de Voronoï
R_0	Rayon circonscrit de la cellule de Voronoï
s	Solubilité de l'huile dans l'eau
S	Surface
S_{FC}	Facteur de structure au voisinage d'un point critique
S_{HS}	Facteur de structure de sphères dures soumises uniquement à de la répulsion stérique
S_{HS+vdW}	Facteur de structure de sphères dures interagissant par le potentiel de van der Waals
S_{lig}	Surface occupée par un ligand sur le cœur d'or.
SLD	Densité de longueur de diffusion
$SLD_{couronne}$	Densité de longueur de diffusion de la couronne
SLD_{lig}	Densité de longueur de diffusion des ligands
S_{SHS}	Facteur de structure de sphères collantes
T	Température
T^*	Température réduite
t	Temps
t_{ajout}	Durée d'ajout du réducteur dans la phase organique
T_c	Température critique
$t_{chauffage}$	Temps de chauffage de la solution

Notations

u	Potentiel d'interaction de paire
$U_{\text{élastique}}$	Energie élastique entre les nanoparticules
U_G	Potentiel répulsif gaussien
U_{HS}	Potentiel de répulsion stérique entre sphères dures
U_s	Potentiel d'interaction par unité de surface entre des membranes
$U_{mix,1}$	Energie de mélange entre les nanoparticules lorsque $D_c + L_e < r < D_c + 2L_e$ selon le modèle de Flory-Huggins
$U_{mix,2}$	Energie de mélange entre les nanoparticules lorsque $D_c < r < D_c + L_e$ selon le modèle de Flory-Huggins
U_0	Profondeur du potentiel d'interaction
U_{PC}	Potentiel de puits carré
U_S	Potentiel de répulsion stérique entre des membranes
U_{SHS}	Potentiel de sphères collantes
U_{vdW}	Potentiel de van der Waals
U_{Yukawa}	Potentiel de Yukawa
\tilde{U}	Transformée de Fourier du potentiel répulsif gaussien
V	Volume de l'échantillon sondé
$V_{\text{alkanethiol}}$	Volume d'alkanethiol ajouté à la phase organique
V_{couronne}	Volume de la couronne de ligand
v	Potentiel de champ moyen
v_e	Volume exclu aux ligands
v_F	Vitesse de Fermi des électrons
v_{lig}	Volume de la chaîne greffée au cœur d'or
v_p	Volume des nanoparticules
V_{sol}	Volume d'une molécule de solvant
x	Rapport massique entre le mélange dodécane/pentanol ajouté et la phase lamellaire
γ	Fraction massique seuil de sédimentation des gouttes d'émulsion
Z	Coordinance
Z_i	Numéro atomique de l'élément i

Lettres grecs

β	$1/k_B T$
γ	Taux de collision des électrons
δ	Paramètre de solubilité
δ_c	Epaisseur de la couche hydrophobe d'une phase lamellaire
δ_d	Paramètre de solubilité dépendant des dipôles induits
δ_h	Paramètre de solubilité dépendant des liaisons hydrogènes
δ_{lig}	Paramètre de solubilité de la chaîne de ligand en contact avec le solvant
$\delta_{lig,d}$	Paramètre de solubilité de la chaîne de ligand en contact avec le solvant dépendant des dipôles induits
$\delta_{lig,h}$	Paramètre de solubilité de la chaîne de ligand en contact avec le solvant dépendant des liaisons hydrogènes
$\delta_{lig,p}$	Paramètre de solubilité de la chaîne de ligand en contact avec le solvant dépendant des dipôles permanents
δ_p	Paramètre de solubilité dépendant des dipôles permanents
δ_{pol}	Paramètre de solubilité du polymère
$\delta_{pol,d}$	Paramètre de solubilité du polymère dépendant des dipôles induits
$\delta_{pol,h}$	Paramètre de solubilité du polymère dépendant des liaisons hydrogènes
$\delta_{pol,p}$	Paramètre de solubilité du polymère dépendant des dipôles permanents
δ_{sol}	Paramètre de solubilité du solvant

Notations

$\delta_{sol,d}$	Paramètre de solubilité du solvant dépendant des dipôles induits
$\delta_{sol,h}$	Paramètre de solubilité du solvant dépendant des liaisons hydrogènes
$\delta_{sol,p}$	Paramètre de solubilité du solvant dépendant des dipôles permanents
δ_0	Epaisseur de la membrane non gonflée
δ'	Epaisseur de la membrane gonflée
Δ	Portée du potentiel de Baxter
ΔH	Hamiltonien
Δq	Largeur à mi-hauteur des pics de Bragg
ΔR	Taille d'un pixel
ε	Constante diélectrique
ε_h	Epaisseur de la partie hydrophile d'une phase lamellaire
η	Viscosité du solvant
θ	Demi-angle entre le faisceau incident et le faisceau dévié
ι	
κ	Inverse de la portée du potentiel de Yukawa
λ	Longueur d'onde
μ	Potentiel chimique du solvant
μ_0	Potentiel chimique de référence de l'huile
μ_b	Potentiel chimique du solvant non confiné
μ_i	Polarisabilité de l'atome i
ν	Nombre de ligands par unité de surface
ξ	Longueur de corrélation
ξ_p	Portée du potentiel d'interaction répulsif dans une phase lamellaire
π	Pression osmotique
ρ	Nombre d'objets par unité de volume
$\rho^{(2)}(r)$	Probabilité de trouver deux particules distantes de r
ρ_D	Densité de longueur de diffusion
$\rho_{D,i}$	Densité de longueur de diffusion du composé i
ρ_i	Masse volumique du composé i
σ	Tension superficielle
σ_{lig}	Nombre de ligands recouvrant la surface du cœur d'or par nm ²
φ_{lig}	Fraction volumique de ligands dans la couronne
φ_v	Fraction volumique de nanoparticules dans la suspension
φ_v^*	Fraction volumique de nanoparticules dans la suspension réduite
φ_w	Fraction massique de nanoparticules dans le solvant
$\varphi_{w\text{ coeur}}$	Fraction massique du cœur d'or dans la nanoparticule
Φ	Flux de photons
ϕ_{av}	Fraction volumique de moyenne de ligands dans la couronne
χ	Paramètre de Flory
χ_{2C6}	Paramètre de Flory des particules 2C6
χ_{2C12}	Paramètre de Flory des particules 2C12
χ_{5C12}	Paramètre de Flory des particules 5C12
ψ	Module de compression de la bicouche
ω	Pulsation
ω_{max}	Pulsation maximale
ω_p	Fréquence plasma

mCn	Nanoparticules ayant un diamètre de cœur de m nanomètres et greffées de ligands C _n H _{2n+1} SH)
ALx	Batch numéro x synthétisé par Amélie Lecchi

Notations

VRx	Batch numéro x synthétisé par Vanessa de Lagrange
-----	---

